Journal für praktische Chemie

N. F. Band 139, Heft 10—12 **12. April 1934**

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische und pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Über Isomerisationsprodukte der Pyridinsalze ungesättigter Säuren

Von **Hermann Lohaus**

(Eingegangen am 10. Januar 1934)

Vor kurzem haben O. Lutz, R. Klein und A. Jirgenson[1]) mitgeteilt, daß die Pyridinsalze der Zimtsäure und Allylmalonsäure die von O. Lutz bei der Maleinsäure beobachtete Umlagerung, die im Falle dieser Säure zu Bernsteinsäure-pyridinium-betain führt, nicht zeigen. Das gibt mir Veranlassung, auf eine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung[2]) hinzuweisen, nach der das Pyridinsalz der Piperonyl-propargyliden-malonsäure, $CH_2O_2:C_6H_3.C:C.CH:C:(COOH)_2$, eine Isomerisation erfährt, die denselben Charakter trägt wie die von O. Lutz festgestellten. Es wurden damals 2 Isomere aufgefunden, die entweder in der durch das konjugierte System gegebenen verschiedenen Anlagerungsmöglichkeit oder in der durch die Entstehung zweier asymmetrischer C-Atome gegebenen Isomeriemöglichkeit ihre Erklärung finden würden. Inzwischen wurde auch beobachtet, daß das Pyridinsalz der Cinnamalcyan-essigsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN).COOH$, Isomerisationsfähigkeit zeigt. In der aromatischen Reihe ist mithin die Fähigkeit zur Betainbildung mit Pyridin, die bei der Zimtsäure fehlt, bei konjugierten mehrfachen Bindungen wieder vorhanden. Hier geht sie besonders leicht vonstatten. Wahrscheinlich wird sie aber auch in den Fällen, in denen sie früher nicht beobachtet wurde (Phenyl-propargyliden-malonsäure, Piperonylen-malonsäure), bei genügend langer Reaktionsdauer stattfinden. Diesbezügliche Versuche sind im Gange. In dieser Richtung werden auch die beiden leicht zugänglichen isomeren Cinnamal-essigsäuren und die Cinnamal-malonsäure geprüft werden. Vor allem aber ist beabsichtigt, die Konstitution dieser Pyridinium-Betaine und den Ort der Anlagerung festzustellen.

[1]) Ann. Chem. **505**, 307 (1933).
[2]) H. Lohaus, dies. Journ. [2] **119**, 235 (1928).

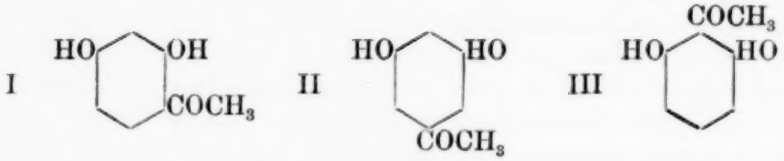
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des vicinalen Resacetophenons

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 11. Januar 1934)

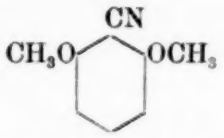
Vom Resorcin leiten sich theoretisch drei isomere Monomethylketone ab, von denen bis jetzt nur zwei bekannt sind. Das längst bekannte von Nencki und Sieber[1]) entdeckte, aus Resorcin durch Erhitzen mit Eisessig und Chlorzink entstehende, ist die asymmetrische (I) Verbindung. Vor einigen Jahren beschrieb ich in diesem Journal[2]) die Synthese der symmetrischen (II) Verbindung. Desgleichen zeigte ich vor mehreren

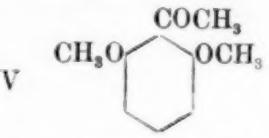


Jahren[3]), daß in der Literatur von Claus und Huth[4]) aus Resorcindimethyläther und Acetylchlorid nach der Friedel- und Craftschen Synthese dargestellte Isoresacetophenon irrtümlicherweise als Monoacetoresorcin beschrieben ist und daß der Verbindung tatsächlich die Konstitution eines Diacetoresorcins zukommt, da es ein Dioxim bildet. Unbekannt ist hiernach noch die vicinale (III) Verbindung. Des großen Interesses halber, das diese Verbindung wegen seiner Beziehungen zu verschiedenen Naturstoffen der Rotenongruppe besitzt, habe ich seine Synthese versucht. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang mir die Synthese dieser Verbindung aus dem

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 147, 537 (1881).
[2]) Dies. Journ. [2] **115**, 274 (1927).
[3]) Dies. Journ. [2] **119**, 274 (1927).
[4]) Dies. Journ. [2] **53**, 39 (1896).

2,6-Dimethoxybenzonitril (IV)[1]) durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid nach der Reaktion von Blaise.[2]) Eine ergiebige Ausbeute lieferte diese Reaktion nur bei höherer Temperatur und lieferte das 2,6-Dimethoxyacetophenon (V). Die





Abspaltung der Methylgruppen gelingt sehr glatt nach der von mir vor einigen Jahren angegebenen Vorschrift[3]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid des in Chlorbenzol gelösten Äthers; dabei entstand in sehr guter Ausbeute das vicinale Resacetophenon (III). Aus dieser Verbindung konnte infolge der sterischen Behinderung durch die zwei orthoständigen Hydroxyle kein Hydrazon dargestellt werden.

Experimenteller Teil

2,6-Dimethoxyacetophenon

Zu der Methylmagnesiumjodidlösung aus 36 g Jodmethyl, 6—7 g Magnesium und 200 ccm Äther fügt man durch einen Tropftrichter unter kräftigem Schütteln im Laufe von 8 Min. eine noch warme Lösung von 12,4 g 2,6-Dimethoxybenzonitril in 150 ccm über Natrium getrocknetem Toluol. Dann erhitzt man das Reaktionsgemisch $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade und destilliert den Äther ab, bis der Siedepunkt der Mischung 70° erreicht. Jetzt ersetzt man das Wasserbad durch ein Ölbad und destilliert so lange bis reines Toluol übergeht. Dann fügt man noch 100 ccm Toluol zum Reaktionsgemisch und kocht 3 Stunden lang am Rückflußkühler.[4]) Man kühlt ab und gießt auf Eis. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und die Flüssigkeit zuerst mit Benzol und dann mit Äther gut durchgeschüttelt. Zur Entfernung des überschüssigen Äthers und Benzols wurde die Lösung $^1/_2$ Stunde im Dampfbad erwärmt. Dann wurde die Lösung $2^1/_2$ Stunden am Rück-

[1]) F. Mauthner, dies. Journ. [2] **121**, 261 (1929).
[2]) Compt. rend. **133**, 299 (1901).
[3]) Dies. Journ. [2] **115**, 139 (1927).
[4]) H. L. Haller, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3032 (1933).

flußkühler erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Äther extrahiert und das ausgeschiedene Öl auch in Äther gelöst. Die vereinigten Auszüge wurden zuerst mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und hierauf mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bald und lieferte 10,3 g Keton, das aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde.

4,148 mg Subst.: 10,120 mg CO_2, 2,511 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,66	H 6,66
	Gef. „ 66,51	„ 6,72

Farblose Nadeln vom Schmp. 73—74°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Ligroin.

2,6-Dioxyacetophenon

Die Abspaltung der Methylgruppen erfolgte nach meiner[1]) Vorschrift: 3 g 2,6-Dimethoxyacetophenon wurden in 30 ccm getrocknetem Chlorbenzol gelöst mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Das Chlorbenzol wurde aus dem Reaktionsgemisch durch $1^1/_2$ stündige Dampfdestillation entfernt und der Kolbeninhalt noch warm filtriert. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte die Hauptmenge des Ketons aus; es wurde aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g.

4,068 mg Subst.: 9,512 mg CO_2, 1,867 mg H_2O.

$C_8H_8O_3$	Ber. C 63,15	H 5,20
	Gef. „ 63,03	„ 5,09

Lange Nadeln, Schmp. 157—158°. Die alkoholische Lösung des Oxyketons gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaktion. Das Keton bildet mit p-Nitrophenylhydrazin kein Hydrazon. Die Arbeit wird fortgesetzt.

[1]) A. a. O.

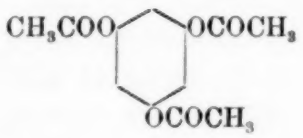
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

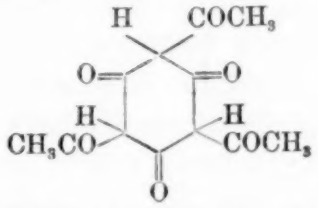
Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen, II

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 11. Januar 1934)

Vor kurzem[1]) teilte ich in diesem Journal eine systematische Untersuchung über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen mit. Als Fortsetzung dieser Arbeit untersuchte ich auch das Verhalten des Triacetylphloroglucins, welches zu interessanten Resultaten führte. Löst man Triacetylphloroglucin (I) in Nitrobenzol und läßt Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur darauf einwirken, so erfolgt die Bildung des Triaceto-triketo-hexamethylens (II). Diese Ver-

I 

II 

bindung wurde zuerst vor mehreren Jahren von G. Heller[2]) durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Triacetylphloroglucin bei 130° erhalten. Derselbe Forscher machte schon Versuche, um die Umlagerung bei anderen Versuchsbedingungen zu bewerkstelligen. Der Zufall führte mich zur Auffindung obiger Versuchsbedingungen, wobei die Umlagerung auch bei gewöhnlicher Temperatur durchführbar ist.

Vor kurzem beschrieb ich[3]) die Umlagerung des Triacetyloxychidrochinons in nitrobenzolischer Lösung durch Alu-

[1]) Dies. Journ. [2] **136**, 205 (1933); **136**, 213 (1933).
[2]) Ber. **42**, 2736 (1909).
[3]) A. a. O.

miniumchlorid. Die Konstitution des Umlagerungsproduktes konnte ich dadurch feststellen, daß ich das Produkt durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat in das Trimethyloxychidrochinon von Tambor und Reigrodski[1]) übergeführt habe. Da die Konstitution dieser Verbindung als 2, 4, 5-Trimethoxyacetophenon festgestellt ist, so muß das Umlagerungsprodukt des Triacetyloxychidrochinons die Konstitution des 2,4,5-Trioxyacetophenons haben.

Experimenteller Teil

Triacetyl-triketo-hexamethylen

Zur Darstellung obiger Verbindung nötiges Triacetylphloroglucin wurde durch Erhitzen von Phloroglucin mittels Acetylchlorid am Wasserbade dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

19,5 g Triacetylphloroglucin wurden in 100 g getrocknetem Nitrobenzol gelöst und unter Eiskühlung im Laufe $^1/_2$ Stunde mit 12 g Aluminiumchlorid nach und nach versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde der Kolbeninhalt auf Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert und $^1/_2$ Stde. lang am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde $3^1/_2$ Stunden lang mit Wasserdampf destilliert, wobei 0,1 g eines flüchtigen Körpers überging. Beim Erkalten des Destillationskolbens schied sich aus der Flüssigkeit eine Krystallmasse aus, die auf Tonteller getrocknet wurde. Ausbeute 5,5 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 156°. Das Filtrat wurde dreimal ausgeäthert und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand auf Ton gepreßt. Ausbeute 3,7 g.

4,719 mg Subst.: 9,901 mg CO_2, 2,007 mg H_2O.

$C_{12}H_{12}O_6$	Ber. C 57,14	H 4,76
	Gef. „ 57,21	„ 4,72

Die Substanz und das daraus dargestellte Oxim (Schmelzpunkt 187°) erwiesen sich in allen Eigenschaften identisch mit

[1]) Dies. Journ. [2] 136, 213 (1933).

dem von G. Heller[1]) beschriebenen Triacetyl-triketo-hexamethylen.

Zur Charakterisierung der Verbindung ist das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet.

Zur Darstellung des p-Nitrophenylhydrazons wurden die alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten zusammengegossen und gelinde erwärmt, wobei sich das Kondensationsprodukt bald abscheidet.

4,850 mg Subst.: 0,4802 ccm N (16°, 705 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_7$ Ber. N 10,85 Gef. N 10,63

Aus Benzol umkrystallisiert bildet es rote Nadeln, die bei 258—259° u. Zers. schmelzen.

[1]) A. a. O.

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Zur Kenntnis gemischt halogenierter Toluole, Benzaldehyde und einiger Derivate

Von **Fritz Asinger**

(Eingegangen am 5. Februar 1934)

In vorliegender Arbeit wurden 2-Brom- und 4-Brom-3,5-dichlor-toluol und die sich daraus ableitenden Benzaldehyde und Benzoesäuren, ferner die aus den nitrierten Aldehyden (bei der Nitrierung geht die Nitrogruppe in o-Stellung zur Formylgruppe) durch Aceton und Lauge darstellbaren Indigoderivate untersucht. In der Literatur ist bisher kein Dichlor-brom-benzaldehyd bekannt, sondern nur ein Dichlor-bromtoluol und eine sich davon ableitende Dichlor-brom-benzoesäure, in welchen Derivaten jedoch die Stellung der Halogene zueinander nicht sicher bekannt ist. So beschrieben Willgerodt und Salzmann[1]) ein durch Chlorieren von p-Bromtoluol erhaltenes 2,5-(?)-Dichlor-4-brom-toluol vom Schmp. 87° und Sdp. 240—250° und eine daraus durch Oxydation darstellbare 2,5-(?)-Dichlor-4-brom-benzoesäure vom Schmp. 152°. Weitere Untersuchungen in der Reihe dieser Dichlor-bromderivate liegen nicht vor.

Im nachstehenden sind die beiden möglichen Monobromderivate des 3,5-Dichlortoluols, nämlich 2-Brom-3,5-dichlortoluol und 4-Brom-3,5-dichlor-toluol und die sich davon ableitenden Aldehyde, Säuren und Indigoderivate beschrieben. Man erhält die Dichlor-bromtoluole 1. durch Bromieren von 3,5-Dichlortoluol bei Gegenwart von Eisenpulver als Katalysator, wobei jedoch 4-Brom-3,5-dichlortoluol in geringer Menge entsteht und schwer abgetrennt werden kann, 2. aus dem

[1]) Dies. Journ. **39**, 483 (1889).

3,5-Dichlor-2- und 4-aminotoluol nach der Methode von Sandmeyer, wodurch gleichzeitig die Stellung der Bromatome gekennzeichnet ist. 3,5-Dichlor-2-aminotoluol ist leicht aus dem durch Chlorieren von o-Acettoluid herstellbaren 3,5-Dichlor-o-acettoluid[1]) zugänglich, während die Darstellung des isomeren 3,5-Dichlor-4-aminotoluols bisher Schwierigkeiten bereitete. Dieses Amin wurde aus dem 3,5-Dichlor-4-acetaminotoluol durch Verseifen mit etwa 80 prozent. Schwefelsäure in alkoholischer Lösung erhalten, während Literaturangaben besagen, daß eine Verseifung nur mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr möglich wäre. 3,5-Dichlor-4-acetaminotoluol wurde von Lellmann und Klotz[2]) aus 3-Chlor-4-acetaminotoluol durch Chlorieren mit gastörmigem Chlor unter Kühlen, und von Cohen und Dakin[3]) aus p-Acettoluid, oder besser 3-Chlor-p-acettoluid, durch Chlorieren mit Natriumchlorat und Salzsäure in schlechten Ausbeuten erhalten. Es gelang mir aber, die direkte Chlorierung des p-Acettoluids in Eisessiglösung durch Zusatz von Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute durchzuführen, und die sonst immer stattfindende, die Ausbeute sehr verringernde Harzbildung zu vermeiden.

Die Überführung der Dichlor-bromtoluole in die betreffenden Aldehyde gelang rasch und in guter Ausbeute durch Bromieren des Toluolderivates in der Hitze (190—210°) zum Benzalbromid, und Verseifen dieses mit konz. Schwefelsäure bei etwa 80°. Während die verschiedenen Chlor-benzaldehyde ohne weiteres aus den dazugehörigen Chlortoluolen über das Benzalchlorid hergestellt werden können, ist diese Methode bei Chlor-bromtoluolen nicht gangbar. Beim Einleiten von Chlor in z. B. 3-Brom-5-chlor-toluol bei 170—190°, findet eine Verdrängung des Kernbroms statt, welches, falls die Temperatur nicht gesteigert wird, teilweise in die Seitenkette eintritt, so daß, wenn die für die Benzalchloridstufe nötige Menge Chlor eingeleitet wurde, beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure nicht 3-Brom-5-chlor-benzaldehyd, sondern 3,5-Dichlor-benzaldehyd entsteht, während das Brom aus der Seitenkette austritt.

[1]) Bures. Chemicke Listy **21**, 108 (1927); Asinger u. Lock, Monatsh. Chem. **62**, 344 (1933).

[2]) Lellmann u. Klotz, Ann. Chem. **231**, 321 (1885).

[3]) Journ. chem. Soc. **81**, 1337 (1902).

Diese intramolekulare Wanderung des Bromatoms wird demnächst eingehender untersucht werden. Dagegen lassen sich, wie oben gezeigt wurde, Mono- oder Dichlor-bromtoluole bei 180—200° ohne Verdrängung des Kernchlors zu den betreffenden Benzalbromiden bromieren. Während bisher Chlor-brom-benzaldehyde aus den Chlor- oder Brom-amino-benzaldehyden hergestellt wurden (lediglich 2-Brom-6-chlor-benzaldehyd wurde durch Oxydation aus dem 2-Brom-6-chlor-toluol gewonnen [1]), hat jene Methode den Vorteil, diese Aldehyde aus den leicht zugänglichen Chlor-bromtoluolen fast quantitativ herstellen zu können. Auch für die Herstellung von Fluor-chlor-[2]) und höher bromierter [3]) nicht gemischt halogenierter Benzaldehyde (untersucht wurde 3,5-Dibrom-benzaldehyd) wird die Seitenkettenbromierung mit Vorteil angewendet. Man erhält rasch und in guter Ausbeute 3,5-Dibrom-benzaldehyd aus dem leicht zugänglichen 3,5-Dibrom-toluol, während dieser Aldehyd früher auf recht umständliche Weise aus p-Amino-benzaldehyd hergestellt wurde.[4]) 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd wurde auch aus dem 2-Amino-3,5-dichlor-benzaldehyd nach dem Sandmeyerschen Verfahren bereitet und erwies sich mit dem aus 2-Brom-3,5-dichlor-toluol über das Benzalbromid hergestellten Aldehyd als identisch. Ferner liefert der Aldehyd bei der Oxydation eine Säure, die in ihren Eigenschaften mit einer 2-Brom-3,5-dichlor-benzoesäure übereinstimmt, die aus 3,5-Dichlor-anthranilsäure nach dem Sandmeyerschen Verfahren gewonnen wurde.

Dadurch scheint die Lage des Bromatoms in o-Stellung nochmals gekennzeichnet. Das isomere Brom-dichlor-toluol ist notwendigerweise ein 4-Brom-3,5-dichlor-toluol, wie auch aus seiner Synthese aus dem 4-Amino-3,5-dichlor-toluol hervorgeht.

---

[1]) Geigy u. Co., D.R.P. 213502 (Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1514).

[2]) Solche Aldehyde werden derzeit im hiesigen Institut bearbeitet.

[3]) Monobrom-benzaldehyde wurden auf diese Art von Adams u. Vollweiler [Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1738 (1918)] hergestellt, die Verseifung aber durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser durchgeführt.

[4]) Blanksma, Chem. Zentralbl. **1910**, I, 260; Fuchs, Monatsh. **36**, 128 (1915).

Die Nitrierung der Aldehyde liefert einen 2-Brom-3,5-dichlor-6-nitro-, bzw. einen 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzaldehyd, welch beide Produkte, durch ihre in o-Stellung zur Aldehydgruppe stehende Nitrogruppe zur Indigobildung befähigt sind.

Ferner liefert die 4-Brom-3,5-dichlor-benzoesäure bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure eine 2-Nitro-3,5-dichlor-4-brom-benzoesäure, die auch bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds entsteht.

Beschreibung der Versuche

1. Bromierung des 3,5-Dichlor-toluols

Zu 50 g 3,5-Dichlortoluol[1]), die mit 2 g Eisenspänen versetzt sind, läßt man in der Kälte während 2 Stunden 50 g Brom zutropfen. Hierauf wird die Reaktion auf dem Wasserbade vervollständigt und das Reaktionsgemisch durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Das schwer flüchtige Destillat wird ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Der Hauptteil siedet bei 248—250° bei 740 mm. Ausbeute 59 g, d. s. 80% d. Th. Durch Ausfrieren mit Eis können aus der Hauptfraktion etwa 70% d. Th. an 2-Brom-3,5-dichlor-toluol abgeschieden werden. Lange seidenglänzende Nadeln aus Äthanol. Schmp. 33,5°. Nochmaliges Krystallisieren aus Eisessig steigerte den Schmelzpunkt nicht.

0,1041 g Subst.: 0,2067 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1873 g AgCl (Rose).

$C_7H_5Cl_2Br$	Ber. Cl 29,57	Br 33,32
	Gef. „ 29,66	„ 33,50

2-Brom-3,5-dichlortoluol ist äußerst leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln nnd läßt sich gut aus verdünntem Alkohol oder aus verdünnter Essigsäure krystallisieren.

2. Ersatz der Aminogruppe im 2-Amino-3,5-dichlor-toluol durch Brom

22 g 3,5-Dichlor-o-toluidin werden in 100 ccm 20 prozent. Bromwasserstoffsäure gelöst und nach dem Abkühlen auf 0°,

[1]) Zur Herstellung dieses Dichlortoluols vgl. F. Asinger u. G. Lock, Monatsh. Chem. 62, 344 (1933).

wobei sich das Bromhydrat in farblosen Nadeln ausscheidet, mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser auf einmal versetzt. Die klare Diazolösung wird nun in ein auf 70° erwärmtes Gemisch von 15 g Kupfer-(I)-bromid und 70 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure eingetragen und nach beendeter Stickstoffentwicklung das Brom-dichlortoluol durch Destillation im Wasserdampfstrom isoliert. Nach dem Ausäthern, Schütteln mit Natronlauge, Trocknen und Destillieren, erhält man eine bei 249—251° (747 mm) siedende Hauptfraktion von 21 g, d. s. 70% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, schmilzt das 2-Brom-3,5-dichlortoluol bei 33,5°. Ein Mischschmelzpunkt, mit dem durch Bromieren von 3,5-Dichlortoluol erhaltenen Produkt gab keine Depression.

0,1287 g Subst.: 0,2554 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,2318 g AgCl (Rose).

$C_7H_5Cl_2Br$	Ber. Cl 29,56	Br 33,32
	Gef. „ 29,93	„ 32,97

Ersatz der Aminogruppe im 2-Amino-3,5-dichlor-benzaldehyd durch Brom

5 g 2-Amino-3,5-dichlor-benzaldehyd vom Schmp. 123° werden in 80 ccm Eisessig gelöst, mit 15 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure versetzt und auf 0° abgekühlt. Hierauf wird eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser auf einmal zugesetzt, wodurch eine klare bräunlich gefärbte Diazolösung entsteht, die nach 10 Minuten in ein auf 70—80° erhitztes Gemisch von 5 g Kupfer-(I)-bromid, 1 g Kupferpulver und 50 ccm 48prozent. Bromwasserstoffsäure eingegossen wird. Nach kurzem Aufkochen wird der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Ausbeute 4,7 g, d. s. 71% d. Th. Farblose Nadeln aus Eisessig oder Benzol–Petroläther vom Schmp. 82°.

0,0929 g Subst.: 0,1728 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1565 g AgCl (Rose).

$C_7H_3OCl_2Br$	Ber. Cl 27,94	Br 31,49
	Gef. „ 27,70	„ 31,54

Der Aldehyd ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin oder Petroläther und verdünntem Alkohol.

Herstellung des 2-Brom-3,5-Dichlor-benzaldehyds aus dem 2-Brom-3,5-Dichlortoluol

2-Brom-3,5-Dichlor-benzalbromid

36 g 2-Brom-3,5-dichlortoluol werden bei 180—200° mit 54 g (theoretisch 48 g) Brom tropfenweise versetzt. Der Bromüberschuß wurde deshalb angewendet, um die Bildung von Benzylbromid möglichst zu vermeiden, da Benzylbromid beim Verseifen mit konz. Schwefelsäure verharzt, während Benzotribromid glatt die betreffende Säure liefert. Dauer der Operation 2 Stunden. Ausbeute 63 g, d. s. 104% d. Th., berechnet auf Benzalbromid. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung gleich verseift werden. Ein Teil wurde zur vollständigen Reinigung i. V. destilliert. Sdp. 16 mm 190°. Das übergehende Öl erstarrt allmählich zu einer farblosen Krystallmasse, die nach der Krystallisation aus 96 prozent. Alkohol oder Eisessig 38° schmolz.

0,0676 g Subst.: 0,1453 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1226 g AgCl (Rose).

$C_7H_3Cl_2Br_3$	Ber. Cl 17,86	Br 60,29
	Gef. „ 18,10	„ 60,36

2-Brom-3,5-dichlor-benzalbromid ist leicht löslich in Benzol, Ligroin und Petroläther, schwerer in verdünntem Alkohol oder Eisessig und reizt in Dampfform die Schleimhäute.

Verseifung des Benzalbromids

50 g des Benzalbromides werden mit 100 ccm konz. Schwefelsäure bei 70—80° während 3 Stunden unter Rühren verseift. Hierauf wird der Kolbeninhalt auf Eis gegossen und der schwer flüchtige Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute 25 g, d. s. 83% d. Th. Farblose Nadeln aus Eisessig. Schmp. 82°. Mischschmelzpunkt mit dem aus 2-Amino-3,5-dichlor-benzaldehyd gewonnenen Aldehyd gab keine Depression.

0,0876 g Subst.: 0,1628 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1476 g AgCl (Rose).

$C_7H_3OCl_2Br$	Ber. Cl 27,94	Br 31,49
	Gef. „ 27,84	„ 31,19

Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation findet sich die 2-Brom-3,5-dichlor-benzoesäure vom Schmp. 178°. Ausbeute 3 g, d. s. 10% d. Th.

Oxydation des Aldehyds

0,5 g Aldehyd wurden mit 0,5 g Permanganat und 15 ccm Wasser aufgekocht. Es resultierten 0,5 g Säure vom Schmelzpunkt 178° (aus Benzol), d. s. 92% d. Th.

Dieses Benzoesäurederivat wurde auch aus der 3,5-Dichloranthranilsäure auf folgende Art erhalten. 5 g 3,5-Dichloranthranilsäure werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure und 15 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen auf 5° setzt man eine Lösung von 1,6 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser auf einmal zu und gießt dann die vorher filtrierte klare gelbliche Diazolösung bei etwa 70° in eine Aufschlämmung von 4 g Kupfer-(I)-bromid in 20 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure. Nach einiger Zeit wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, die ausfallende rohe Säure mit verdünnter Salpetersäure zwecks Entfernung von Kupferbromidresten aufgekocht und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 5 g vom Schmp. 178°, d. s. 77% d. Th.

0,0770 g Subst.: 0,1360 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1232 g AgCl (Rose).

$C_7H_3O_2Cl_2Br$	Ber. Cl 26,29	Br 29,62
	Gef. „ 26,35	„ 29,88

2-Brom-3,5-dichlor-benzoesäure ist schwer löslich in Benzol, Ligroin und Petroläther, leichter in Eisessig und Alkohol und bildet farblose Nadeln.

Derivate des 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyds

Oxim

1 g Aldehyd wurde in 15 ccm Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 0,28 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,4 g wasserfreier Soda in 10 ccm Wasser versetzt und einige Minuten gekocht. Farblose verfilzte Nadeln aus Ligroin oder verdünnter Essigsäure. Schmp. 139—140°. Ausbeute 1 g.

3,687 mg Subst.: 0,162 ccm N (20°, 753 mm).

$C_7H_4ONCl_2Br$	Ber. N 5,21	Gef. N 4,96

Phenylhydrazon

0,5 g Aldehyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 0,25 g Phenylhydrazin versetzt und 10 Minuten gekocht. Man erhält 0,55 g vom Schmp. 159° aus Petroläther.

3,685 mg Subst.: 0,260 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{13}H_9N_2Cl_2Br$ Ber. N 8,14 Gef. N 7,9

Nitrierung des 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyds

5 g Aldehyd werden bei 0° in 50 ccm rauchender Salpetersäure (d = 1,48) portionenweise eingetragen. Nach 3—4stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird auf Eis gegossen und gut gewaschen. Ausbeute 5,8 g, d. s. 98% d. Th. Farblose Spieße aus Eisessig vom Schmp. 151°.

0,1045 g Subst.: 0,1670 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1515 g AgCl (Rose). — 2,685 mg Subst.: 0,105 ccm N (18°, 754 mm).

$C_7H_2O_3NCl_2Br$ Ber. Cl 23,74 Br 26,75 N 4,68
Gef. „ 23,81 „ 26,66 „ 4,46

6-Nitro-3,5-dichlor-2-brom-benzaldehyd ist schwer löslich in Aceton und Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

Derivate des 2-Brom-3,5-dichlor-6-nitro-benzaldehyds

Oxim

0,5 g Aldehyd wurden wie früher in das Oxim übergeführt, Ausbeute 0,5 g vom Schmp. 154° aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Alkohol.

3,695 mg Subst.: 0,300 ccm N (20°, 747 mm).

$C_7H_3O_3N_2Cl_2Br$ Ber. N 8,92 Gef. N 9,11

Phenylhydrazon

Aus 0,5 g Aldehyd wurden durch Kochen mit 0,2 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 0,5 g orangefarbene Krystalle vom Schmp. 175—176° u. Zers. erhalten.

2,875 mg Subst.: 0,275 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{13}H_8O_2N_3Cl_2Br$ Ber. N 10,81 Gef. N 10,67

5,7-5′,7′-Tetrachlor-4,4′-dibrom-indigo

3 g Nitroaldehyd wurden in 40 ccm Aceton gelöst, auf − 4° gekühlt und in diese Lösung 4 g einer 1prozent. Natronlauge zutropfen gelassen. Hernach wurde die Temperatur auf 25° steigen gelassen, und abermals 90 g einer 1 prozent. Natronlauge zugefügt, und 3 Stunden lang gerührt. Nach 1tägigem

Stehen wurde filtriert, mit heißem Alkohol und Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute quantitativ.

Der Indigo bildet dunkelviolette Krystallnadeln (aus Nitrobenzol), die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen und i. V. einen weinroten Dampf bilden.

0,0580 g Subst.: 0,0978 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,0888 g AgCl (Rose).

$C_{16}H_4O_2N_2Cl_4Br_2$	Ber. Cl 25,48	Br 28,66
	Gef. „ 25,50	„ 27,90

4-Brom-3,5-dichlor-toluol

Dieses Toluolderivat findet sich im Ablauföl, welches nach dem Abpressen des 2-Brom-3,5-dichlor-toluols hinterbleibt. Es kann nur durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt werden. Siedepunkt des 4-Brom-3,5-dichlor-toluols 263—265° 763 mm.

Rascher wird die Darstellung dieses Produktes aus dem 3,5-Dichlor-4-aminotoluol bewerkstelligt.

3,5-Dichlor-p-acettoluid

100 g p-Acettoluid werden in 300 ccm Eisessig gelöst, mit 50 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, und bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorgas gesättigt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, und bis der Kolbeninhalt wieder normale Temperatur angenommen hat, unterbricht man die Chlorierung und gießt die Lösung in viel kaltes Wasser. Die ausfallenden Öltröpfchen werden alsbald fest und körnig. Dieses Rohprodukt wird nun gleich der Verseifung unterworfen. Man löst es in 250 ccm Alkohol, versetzt es mit 150 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser und kocht 24 Stunden am Rückfluß. Hierauf treibt man nach Abdampfen des Alkohols in der stark sauren Lösung das hydrolytisch gespaltene 3,5-Dichlor-4-aminotoluol mit Wasserdampf über. Ausbeute aus 100 g p-Acettoluid 90 g Rohprodukt, d. s. 76% d. Th. Das Amin wird zur weiteren Reinigung i. V. destilliert. Sdp. 16 mm 126—128°. Gegen Schluß der Destillation gehen noch etwa 8% höher siedende Anteile über. Schmp. des Amins 60° nach 2maliger Krystallisation aus Alkohol.

4-Brom-3,5-dichlor-toluol

20 g Amin werden in 150 ccm Eisessig gelöst, mit 100 ccm 48 prozent. Bromwasserstoffsäure versetzt, wobei sich das Bromhydrat abscheidet. Bei 0—5° wird eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen und hernach die braune Lösung in ein auf 80° erhitztes Gemisch von 80 ccm 40prozent. Bromwasserstoffsäure, 10 g Kupfer-(I)-bromid und 3 g Kupferpulver eingetragen. Das Halogentoluol wird hierauf durch Destillation im Wasserdampfstrom isoliert und siedet nach dem Befreien von phenolischen Anteilen bei 263° bis 265° 763 mm. Ausbeute 19,7 g, d. s. 73% d. Th. Krystalle aus Alkohol oder Eisessig vom Schmp. 35—36° nach vorherigem Erweichen.

0,0856 g Subst.: 0,1705 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1546 g AgCl (Rose).

$C_7H_5Cl_2Br$	Ber. Cl 29,57	Br 33,32
	Gef. „ 29,91	„ 33,39

4-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd

Dieser Aldehyd wurde wie der 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd hergestellt. Aus 22 g 4-Brom-3,5-dichlor-toluol erhält man 18,5 g Aldehyd, d. s. 76% d. Th. Schmp. 84° aus Benzol–Petroläther oder verdünnter Essigsäure. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 82° schmelzenden isomeren 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd lag bei 50—55°.

0,0867 g Subst.: 0,1600 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1449 g AgCl (Rose).

$C_7H_3OCl_2Br$	Ber. Cl 27,94	Br 31,49
	Gef. „ 27,48	„ 31,31

Oxydation

Aus 0,5 g Aldehyd wurden wie früher 0,5 g Säure vom Schmp. 220° aus Benzol oder verdünntem Alkohol erhalten.

0,0851 g Subst.: 0,1500 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1359 g AgCl (Rose).

$C_7H_3O_2Cl_2Br$	Ber. Cl 26,29	Br 29,62
	Gef. „ 26,31	„ 29,78

4-Brom-3,5-dichlor-benzoesäure krystallisiert aus Eisessig in kleinen Spießen und ist schwer löslich in Benzol. Ein

Mischschmelzpunkt mit der isomeren Säure vom Schmp. 178° lag bei etwa 154°.

Derivate des 4-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyds

Oxim

Aus 0,5 g Aldehyd wurden wie früher 0,5 g Oxim vom Schmp. 147° (aus Benzol–Petroläther) erhalten.

3,289 mg Subst.: 0,148 ccm N (20°, 746 mm).

$C_7H_4ONCl_2Br$ Ber. N 5,21 Gef. N 5,03

Phenylhydrazon

Aus 0,5 g Aldehyd wurden 0,55 g orangefarbene Krystalle vom Schmp. 150° (aus Benzol–Petroläther) erhalten.

2,965 mg Subst.: 0,212 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{13}H_9N_2Cl_2Br$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,01

Nitrierung des 4-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyds

Die Nitrierung wurde genau so vorgenommen wie beim 2-Brom-3,5-dichlor-benzaldehyd. Aus 7 g Aldehyd wurden 8,2 g Nitroprodukt vom Schmp. 144° (aus Eisessig oder Benzol–Petroläther) erhalten, d. s. 99% d. Th.

0,1062 g Subst.: 0,1697 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1539 g AgCl (Rose). — 3,106 mg Subst.: 0,125 ccm N (19°, 750 mm).

$C_7H_2O_3NCl_2Br$	Ber. Cl 23,72	Br 26,75	N 4,68
	Gef. „ 24,00	„ 26,75	„ 4,55

Oxydation des 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzaldehyds

0,4 g Aldehyd lieferten 0,35 g Säure vom Schmp. 216° (aus Benzol oder verdünntem Alkohol), d. s. 83% d. Th.

Nitrierung der 4-Brom-3,5-dichlor-benzoesäure

Aus 2,5 g Säure erhält man beim Eintragen in 25 ccm Salpetersäure (d = 1,48) bei 70° und nachherigem Erkaltenlassen 2,2 g sofort reine 2-Nitro-3,5-dichlor-4-brom-benzoesäure vom Schmp. 217°, d. s. 76% d. Th. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Säuren gab keine Depression.

0,1084 g Subst.: 0,1634 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1478 g AgCl (Rose).

$C_7H_2O_4NCl_2Br$	Ber. Cl 22,53	Br 25,39
	Gef. „ 22,27	„ 25,86

Derivate des 4-Brom-3,5-dichlor-2-nitro-benzaldehyds

Oxim

Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure oder Benzol–Petroläther in braunen Kryställchen vom Schmp. 160°.

2,967 mg Subst.: 0,241 ccm N (18°, 750 mm).

$C_7H_3O_3N_2Cl_2Br$	Ber. N 8,92	Gef. N 9,02

Phenylhydrazon

Dieses existiert in einer roten und in einer gelben Form.[1]) Beide Formen schmelzen bei etwa 213° u. Zers. Die gelbe Form geht während des Erhitzens in die rote Form über.

0,1214 g rote Subst.: 0,1482 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1343 g AgCl (Rose). — 3,064 mg rote Subst.: 0,295 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{13}H_8O_2N_3Cl_2Br$	Ber. Cl 18,24	Br 20,56	N 10,81
	Gef. „ 18,24	„ 20,58	„ 10,77

0,0577 g gelbe Subst.: 0,0720 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,0653 g AgCl (Rose).

$C_{13}H_8O_2N_3Cl_2Br$	Ber. Cl 18,24	Br 20,56
	Gef. „ 18,73	„ 20,87

5,7-5′,7′-Tetrachlor-6,6′-dibrom-indigo

0,25 g Aldehyd wurden in 10 ccm Aceton gelöst, mit 250 ccm einer 1 prozent. Sodalösung versetzt und 30 Minuten gekocht. Die Indigobildung tritt sehr langsam ein. Der Indigo stellt ein blauschwarzes Pulver dar, welches in Nitrobenzol schwer löslich ist. Ausbeute 75% d. Th.

0,1047 g Subst.: 0,1748 g (AgCl + AgBr) Carius und 0,1615 g AgCl (Rose).

$C_{16}H_4O_2N_2Cl_4Br_2$	Ber. Cl 25,48	Br 28,66
	Gef. „ 25,31	„ 29,02

[1]) Ähnliche Beobachtungen wurden mehrmals in der Literatur beschrieben, vgl. C. van de Bunt, Rec. Trav. chim. Pays-bas 48, 121 (1929); Reich u. Turkus, Bull. Soc. chim. 21, 109 (1917); Ciusa Atti, R. Accad. dei Lincei 5, 20, II, 578 (1911).

Herstellung des 3,5-Dibrom-benzaldehyds

Aus 36 g 3,5-Dibrom-toluol[1]) wurden über das Benzalbromid 31 g 3,5-Dibrom-benzaldehyd erhalten. Lange, farblose Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 90°.[2]) Ausbeute 85% d. Th. Im Rückstand von der Wasserdampfdestillation befanden sich 2,8 g 3,5-Dibrom-benzoesäure vom Schmp. 215°, d. s. 7% d. Th.

0,0936 g Subst.: 0,1332 g AgBr (Carius).

C_7H_4OBr Ber. Br 60,60 Gef. Br 60,56

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. **168**, 188 (1873); Neville u. Winther, Ber. **13**, 966 (1880); vgl. Fries, Ann. Chem. **346**, 166 (1909).

[2]) Vgl. Fuchs, Monatsh. Chem. **36**, 128 (1915).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Oxyxylylsulfone

Über as-o- und as-m-Oxyxylylsulfon

Von **Josef Zehenter**

Mitbearbeitet von **Otto Ripl**

(Eingegangen am 19. Februar 1934)

Vor einiger Zeit wurde über das aus p-Xylenol durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltene p-Oxyxylylsulfon berichtet[1]) und dafür die Konstitution eines Bis-[2-oxy-1,4-dimethylbenzol]-5,5′-sulfons angenommen.

Es schien nun von Interesse die andern von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich gelieferten Xylenole, das as-o-Xylenol (CH_3:CH_3:OH = 1:2:4), das as-m-Xylenol (CH_3:CH_3:OH = 1:3:4) und das sym-m-Xylenol (CH_3:CH_3:OH = 1:3:5) in ähnlicher Weise wie das p-Xylenol zu untersuchen, wobei gleich festgestellt sei, daß das sym-m-Xylenol nicht im gewünschten Sinne reagiert, daher hier nicht weiter berücksichtigt wird.

Die angeführten Xylenole stimmen in ihren Eigenschaften mit den Angaben in der Literatur überein.

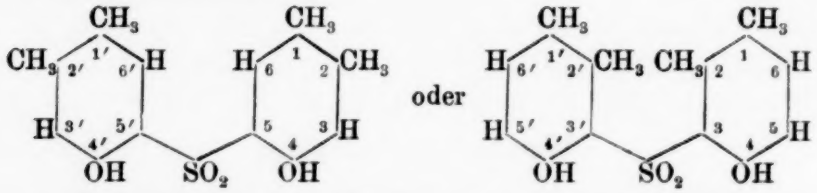
Unter den später angebenen Bedingungen gibt das as-o-Xylenol ein as-o-Oxyxylylsulfon und die bekannte 4-Oxy-1,2-dimethylbenzol-esosulfosäure[2]), in der die Sulfogruppe auf Grund der Arbeiten von Datta und Varma[3]) in einer der Orthostellungen zur Hydroxylgruppe (3 oder 5) eintritt, da die Parastellung bereits besetzt ist. Es wird daher dem as-o-Oxyxylylsulfon auf Grund des in den früheren Arbeiten über Oxysulfone angenommenen Verlaufes ihrer Bildung, Einwirkung von

[1]) Dies. Journ. [2] **137**, 216 (1933).

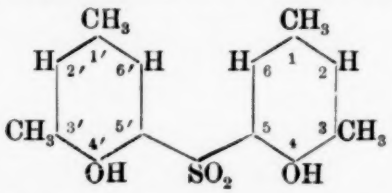
[2]) Beilstein, Hdb. d. org. Chem. 4. Aufl., XI. Bd., S. 262.

[3]) Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 2039 (1919).

Phenol auf die entsprechende Sulfosäure unter Wasseraustritt, die Konstitution eines Bis-[4-oxy-1,2-dimethylbenzol]-3,3′ oder 5,5′-Sulfons zukommen.



In ähnlicher Weise gibt das as-m-Xylenol neben der von Junghahn[1]) beschriebenen 4-Oxy-1,3-dimethylbenzol-5-sulfosäure ein as-m-Oxyxylylsulfon, dem die Konstitution eines Bis-[4-oxy-1,3-dimethylbenzol]-5,5′-sulfons zukommen dürfte.



Das aus as-o-Xylenol dargestellte Sulfon wird von Natriumcarbonat nicht angegriffen, während die andern damit ein Mononatriumsalz liefern.

Mit Natrium geben die hier besprochenen Oxysulfone im Gegensatze zur Paraverbindung keine gut gekennzeichneten Salze; as-o-Oxyxylylsulfon liefert aber mit starker Natronlauge ein Dinatriumsalz.

Mit konz. Schwefelsäure bilden sich, ausgenommen das as-m-Oxyxylylsulfon, Sulfonsulfosäuren. So gibt das p-Oxyxylylsulfon eine Monosulfosäure, das as-o-Oxyxylylsulfon eine in „Äther" lösliche Monosulfosäure und eine in Äther unlösliche Disulfosäure.

Eine Entstehung von isomeren Oxysulfonen aus den einzelnen Xylenolen, wie dies z. B. beim m-Kresol beobachtet wurde[2]), konnte nicht festgestellt werden.

Die Ausbeute an Oxysulfon war am besten aus p-Xylenol, weniger gut aus as-o- und as-m-Xylenol.

Einige neue Beobachtungen über die als Nebenprodukte der Oxysulfone entstehenden Sulfosäuren sollen später mitgeteilt werden.

---

[1]) Ber. **35**, 3762 (1902).

[2]) Monatsh. Chem. **40**, 377 (1919); dies. Journ. [2] **121**, 223 (1929).

Experimenteller Teil

I. as-o-Oxyxylylsulfon

as-o-Xylenol wird im Verhältnisse von 10:4 mit konz. Schwefelsäure im Weithalskolben unter Umrühren durch 2 Stunden auf 170 bis höchstens 175° erhitzt, sonst tritt Zersetzung unter Entweichen von schwefliger Säure ein. Als Kennzeichen für die Beendigung der Reaktion dient das Auftreten von Krystallen. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der Krystallbrei nach einiger Zeit abgesaugt und gewaschen. Im Filtrat ist die gebildete as-o-Xylenolsulfosäure, der Rückstand besteht aus Oxysulfon, unzersetztem Xylenol und anderen nicht näher zu bezeichnenden Beimengungen, die durch Waschen mit kaltem Alkohol, allerdings unter geringen Verlusten von Sulfon entfernt werden. Fast farblose, blättchenförmige Krystalle aus Alkohol, Schmp. 244—245°; in kaltem und heißem Wasser, in kaltem Methylalkohol, Äther, Benzol, Aceton schwer, in der Hitze leichter löslich. Der Schmelzpunkt ist im Gegensatz zu den Beobachtungen beim p-Oxyxylylsulfon konstant, gleichgültig ob aus Alkohol abgeschiedene, oder durch Fällung mit Wasser erhaltene, oder durch Sublimation gewonnene Krystalle verwendet werden. Die Ausbeute schwankt zwischen 30 und 40%, auf die angewendete Xylenolmenge berechnet.

0,2853 g Subst. (vakuumtrocken nach Dennstedt): 0,6566 g CO_2, 0,1524 g H_2O, 0,2180 g $BaSO_4$.

$[C_6H_2(CH_3)_2OH]_2SO_2$	Ber. C 62,70	H 5,92	S 10,48
	Gef. „ 62,76	„ 5,98	„ 10,49

Dinatriumsalz. Bei der Einwirkung von 10—20prozent. Natronlauge bilden sich in Wasser leicht lösliche Krystallblättchen, die in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt werden.

0,1913 g Subst. (vakuumtrocken): 0,0763 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{16}O_4SNa_2$ Ber. Na 13,13 Gef. Na 12,92

Dibromderivat. Zu in Äther verteiltem Sulfon wird nach und nach Brom eingetragen (1 g Sulfon, 50 ccm Äther, 1 ccm Brom). Sobald keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr auftreten, wird der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert; nadelförmige, in Alkohol, Chloroform und Benzol schwer lösliche Krystalle; Schmp. 227—228°.

0,2216 g Subst. (vakuumtrocken): 0,1805 g AgBr, 0,1127 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4SBr_2$	Ber. Br 34,44	S 6,91
	Gef. „ 34,66	„ 6,98

Dinitroderivat. Sulfon wird mit der 25fachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,29) durch einige Minuten gekocht, die gebildete gelbe Masse mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Krystallnadeln, die sich zersetzen, ehe sie schmelzen.

0,2037 g Subst.: 0,1168 g $BaSO_4$. — 8,162 mg Subst.: 0,490 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{16}H_{16}O_4S(NO_2)_2$	Ber. S 8,09	N 7,07
	Gef. „ 7,86	„ 6,71

Die Substanz ist in Methylalkohol und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Abspaltung der Sulfongruppe in Form von Schwefelsäure hat bei der Reaktion nur in geringem Maße stattgefunden.

Diacetylderivat. Kocht man Sulfon mit der 30fachen Menge Essigsäureanhydrid durch kurze Zeit, gießt das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser, erhält man ein nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Öl. Prismenförmige Krystalle aus Alkohol; Schmp. 218°, in Methyl- und Äthylalkohol schwer, in Äther und Aceton leicht löslich.

0,2237 g Subst. (vakuumtrocken): 0,5070 g CO_2, 0,1192 g H_2O, 0,1286 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_2H_3O)_2$	Ber. C 61,50	H 5,68	S 8,21
	Gef. „ 61,80	„ 5,96	„ 7,89

Das Dibenzoylderivat kann nach der Methode Schotten-Baumann, besser nach Dennstedt-Zimmermann (Arbeiten in Pyridinlösung) erhalten werden. Rhombische Blättchen aus Alkohol; Schmp. 238°.

0,2081 g Subst. (vakuumtrocken): 0,5357 g CO_2, 0,0958 g H_2O, 0,0960 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_7H_5O)_2$	Ber. C 70,00	H 5,10	S 6,23
	Gef. „ 70,20	„ 5,15	„ 6,34

Methyläther. Die Methylierung mittels Methyljodid oder Dimethylsulfat gibt im ersteren Falle neben dem aus Alkohol in Prismen krystallisierenden Dimethyläther (Schmelzpunkt 189°), einen aus den Mutterlaugen sich abscheidenden

Monomethyläther, der ebenfalls in Prismen mit seidenartigem Glanze krystallisiert und bei 184° schmilzt.

5,235 mg Subst. (vakuumtrocken): 12,247 mg CO_2, 2,951 mg H_2O. — 6,403 mg Subst. (vakuumtrocken): 4,765 mg $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4S(CH_3)$	Ber. C 63,70	H 6,29	S 10,02
	Gef. „ 63,80	„ 6,31	„ 10,22

Mit Dimethylsulfat wird nur der Dimethyläther gebildet.

0,1784 g Subst.: 0,4239 g CO_2, 0,1068 g H_2O, 0,1203 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(CH_3)_2$	Ber. C 64,62	H 6,64	S 9,59
	Gef. „ 64,79	„ 6,70	„ 9,26

as-o-Oxyxylylsulfonmono- und disulfosäure

Schüttelt man das Sulfon mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure, so tritt in wenigen Tagen fast vollständige Lösung unter Bildung einer dunkelgrünen Färbung ein. Nach Verdünnen mit Wasser, Abfiltrieren einer ganz geringen Menge eines flockigen Niederschlages (unangegriffenes Sulfon), wird mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt; der Rückstand von der ätherischen Lösung in wenig heißem Wasser gelöst und durch geringe Mengen konz. Salzsäure die gebildete Säure in Form von weißen, seidenartig glänzenden Blättchen abgeschieden. Für die Analyse wird das Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure wiederholt, die Substanz zunächst über gebranntem Kalk, dann über Schwefelsäure i. V. getrocknet.

0,2173, 0,2531 g Subst.: 0,3707, 0,4319 g CO_2, 0,1002, 0,1127 g H_2O, 0,2448, 0,2881 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3H) + 1^1/_2H_2O$

Ber. C 46,45	H 5,12	S 15,52
Gef. „ 46,52, 46,53	„ 5,16, 4,98	„ 15,46, 15,63

Es gelingt nicht, das Krystallwasser zu entfernen, da bei 100° bereits Zersetzung eintritt, kenntlich an der dunklen Färbung und an der Schwerlöslichkeit des Trockenrückstandes in Wasser.

Zwischen 80 und 90° schmilzt die Substanz im Krystallwasser, wird dann wieder fest und wandelt sich zwischen 152° bis 154° in eine rotbraune Flüssigkeit um. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung der Säure eine violette Färbung.

Aus der Analyse geht hervor, daß es sich um eine as-o-Oxyxylylsulfonmonosulfosäure handelt, die charakteristische

Salze zu bilden vermag. Kaliumsalz, durch Einwirkung von Kaliumcarbonat in der Siedehitze erhalten. Ziemlich schwer lösliche, viereckige, oft zu Gruppen vereinigte Blättchen aus Wasser, hygroskopisch.

0,1911 g Subst. (lufttrocken): bei 110° 0,0090 g Wasser, nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0373 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3K) + H_2O$	Ber. H_2O 4,07	Gef. H_2O 4,71
$C_{16}H_{17}O_4S(SO_3K)$	Ber. K 9,22	Gef. K 9,19

Bariumsalz, gebildet durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat in der Wärme. Blättchenförmige Krystalle.

0,1937, 0,1684 g Subst. (lufttrocken): 0,0277, 0,0245 g H_2O (110°), 0,0423, 0,0366 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_{17}O_7S_2)_2Ba + 8\,^1/_2\,H_2O$

Ber. $8\,^1/_2\,H_2O$ 14,43 Gef. $8\,^1/_2\,H_2O$ 14,30, 14,55

$(C_{16}H_{17}O_7S_2)_2Ba$ Ber. Ba 15,13 Gef. Ba 15,00, 14,96

Bemerkenswert ist, daß die Sulfonmonosulfosäure im Gegensatz zu der Sulfondisulfosäure mit Bariumchlorid einen weißen, aus prismenförmigen Gebilden bestehenden, in heißem Wasser löslichen Niederschlag gibt, der mit dem beschriebenen Barytsalz bis auf den Krystallwassergehalt übereinstimmt und der Formel $(C_{16}H_{17}O_7S_2)_2Ba + 7H_2O$ entspricht.

0,2175 g Subst. (lufttrocken): 0,0271 g H_2O (150°), 0,0491 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_{17}O_7S_2)_2Ba + 7H_2O$	Ber. $7H_2O$ 12,20	Gef. $7H_2O$ 12,46
$(C_{16}H_{17}O_7S_2)_2Ba$	Ber. Ba 15,13	Gef. Ba 15,17

Die wäßrige Lösung, welche beim Ausschütteln mit Äther, der die Sulfonmonosulfosäure aufnimmt, zurückbleibt, wird eingeengt und mit wenig konz. Salzsäure versetzt; es scheidet sich eine aus feinen Nadeln bestehende Masse aus, die zur Reinigung in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und damit bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion gewaschen wird. Nach Trocknen über Ätzkali und Schwefelsäure i. V. hat das Produkt die Zusammensetzung einer as-o-Oxyxylylsulfondisulfosäure.

0,2127 g Subst.: 0,2915 g CO_2, 0,0883 g H_2O, 0,2848 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_{10}S_3 + 2\,^1/_2\,H_2O$	Ber. C 37,54	H 4,53	S 18,81
	Gef. „ 37,38	„ 4,64	„ 18,40

Die Säure ist hygroskopisch, beim Trocknen bei 100° erleidet sie Zersetzung, es wird Schwefelsäure abgespalten und

der in Wasser schwer lösliche Rückstand ist zum größten Teil as-o-Oxyxylylsulfon.

Die Säure schmilzt bei 124—125° zu einer klaren Flüssigkeit, wird dann fest, färbt sich dunkler, um bei 163—165° neuerdings unter Zersetzung zu schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt sie violette Färbung, die bei Alkoholzusatz allmählich in Rot bis Braun übergeht.

Kaliumsalz durch Neutralisieren der Säure mit Kaliumcarbonat, Einengen der Lösung i. V., in prismenförmigen Krystallen gewonnen.

0,2140 g Subst. (lufttrocken): 0,0170 g H_2O (110°), 0,0619 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{16}O_4S(SO_3K)_2 + 2^1/_2H_2O$ Ber. $2^1/_2H_2O$ 7,67 Gef. $2^1/_2H_2O$ 7,94
$C_{16}H_{16}O_4S(SO_3K)_2$ Ber. K 14,41 Gef. K 14,10

Bariumsalze. Beim Absättigen mit Bariumcarbonat und Einengen auf dem Wasserbade scheidet sich zunächst ein aus strahlenförmig gruppierten Prismen bestehendes basisches Salz ab.

0,2692 g Subst. (lufttrocken): 0,0418 g H_2O (100°), 0,1169 g $BaSO_4$.

$[C_{16}H_{15}O_4S(SO_3)_2]Ba$, ba + $7H_2O$ Ber. $7H_2O$ 15,85 Gef. $7H_2O$ 15,53
$[C_{16}H_{15}O_4S(SO_3)_2]Ba$, ba Ber. Ba 30,79 Gef. Ba 30,24

Aus der Mutterlauge dieses Salzes wird durch Einengen das normale Bariumsalz erhalten; hygroskopische plattenförmige Krystalle. Beim Trocknen i. V. und bei 100° treten nur Spuren von Wasser aus, bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

0,3797 g Subst. (lufttrocken): 0,1405 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ Ber. Ba 21,54 Gef. Ba 21,77

Das as-o-Oxyxylylsulfon erleidet durch Schwefelsäure bereits bei 100° Spaltung unter Bildung der entsprechenden Xylenolsulfosäure, höher erhitzt tritt weitgehende Zersetzung ein, gekennzeichnet durch Schwarzfärbung der Reaktionsmasse und Entweichen reichlicher Mengen von Schwefeldioxyd.

II. as-m-Oxyxylylsulfon

10 Teile as-m-Xylenol mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure durch 2 Stunden auf 170 bis höchstens 180° erhitzt, scheiden beim darauffolgenden Verdünnen mit Wasser eine sirupartige, dunkelgefärbte Masse ab. Abscheidung von Krystallen, wie bei den anderen untersuchten Xylenolen, findet nicht statt. Die ausgeschiedene Masse wird mit Wasser gut gewaschen

und zur Trennung vom unangegriffenen Xylenol und anderen in geringer Menge entstandenen Stoffen, mit wenig heißem Alkohol behandelt, worauf nach dem Erkalten und Absaugen eine fast rein weiße Masse zurückbleibt. Mikroskopische, rhombische Blättchen, die oft sternförmig übereinander lagern. Ausbeute an as-m-Oxyxylylsulfon 8—9 % des verwendeten Xylenols; der Schmelzpunkt liegt bei 221°, es sublimiert unzersetzt, ist in Äther und Aceton leicht, schwer in Benzol, Toluol und Petroläther löslich.

0,2086, 0,2303 g Subst.: 0,4736, 0,5321 g CO_2, 0,1100, 0,1176 g H_2O, 0,1585, 0,1752 g $BaSO_4$.

$[C_6H_2(CH_3)_2OH]_2SO_2$	Ber. C 62,70	H 5,92	S 10,48
	Gef. „ 61,91, 63,00	„ 5,90, 5,71	„ 10,44, 10,45

Unter Zugrundelegung des in der Einleitung Gesagten kommt diesem Oxysulfon die Konstitution eines Bis-[1,3-dimethyl-4-oxybenzol]-5,5′-sulfons zu.

Das Natriumsalz durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat in der Wärme erhalten, krystallisiert nach dem Erkalten in Stäbchen.

0,2689 g Subst. (lufttrocken): 0,0578 g H_2O (130°), 0,0454 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{16}O_2S(OH)(ONa) + 5H_2O$	Ber. H_2O 21,54	Gef. H_2O 21,50
$C_{16}H_{17}O_4SNa$	Ber. Na 7,01	Gef. Na 6,96

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich und verwittert beim Liegen an der Luft rasch.

Versuche, durch Einwirkung von metallischem Natrium oder Natronlauge beide Hydroxylwasserstoffe zu ersetzen, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Acetylderivat. Kochen des Sulfons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat liefert eine in Wasser unlösliche, ölige Masse, die bald krystallinisch erstarrt. Langgestreckte Prismen aus Alkohol, Schmp. 199°.

0,2835 g Subst.: 0,6406 g CO_2, 0,1375 g H_2O, 0,1701 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_2H_3O)_2$	Ber. C 61,50	H 5,68	S 8,22
	Gef. „ 61,62	„ 5,43	„ 8,24

Benzoylderivat. Da die Schotten-Baumann-Methode nicht zum Ziele führte, wurde die Benzoylierung nach Dennstedt-Zimmermann in Pyridinlösung vorgenommen. Prismen-

förmige, häufig zu Büscheln vereinigte Krystalle aus Alkohol, Schmp. 244—245°; in Äther und Aceton leicht, in Methyl- oder Äthylalkohol nur in der Hitze löslich.

0,2236 g Subst.: 0,5770 g CO_2, 0,0978 g H_2O, 0,1013 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(C_7H_5O)_2$	Ber. C 70,00	H 5,10	S 6,23
	Gef. „ 70,37	„ 4,89	„ 6,22

Methyläther. Sowohl bei der Einwirkung von Methyljodid, wie durch Behandlung des Sulfons mit Dimethylsulfat gelangt man nur zum Dimethyl-m-oxyxylylsulfon.

0,2131 g Subst. (vakuumtrocken): 0,5060 g CO_2, 0,1270 g H_2O, 0,1510 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S(CH_3)_2$	Ber. C 64,62	H 6,64	S 9,59
	Gef. „ 64,75	„ 6,67	„ 9,73

Lange Prismen aus Alkohol, Schmp. 181°.

Mit Brom und Salpetersäure konnten trotz verschiedener Abänderung in der Art der Einwirkung keine gut gekennzeichneten Produkte erhalten werden.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Oxysulfon nach längerer Zeit und häufigem Schütteln auf, nach dem Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Bariumcarbonat, Eingen im Vakuum bildet sich ein in Blättchen krystallisierendes Salz, das sich als xylenolsulfosaures Barium erwies.

0,0502 g Subst. (lufttrocken): 0,0219 g $BaSO_4$.

$(C_8H_9O_4S)_2Ba$	Ber. Ba 25,46	Gef. Ba 25,66

Krystallwasser konnte keines nachgewiesen werden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Konstitutionsformeln des Perowskits und verwandter Verbindungen[1])

Von **Heinrich Rheinboldt**

(Eingegangen am 2. Februar 1934)

Mit 1 Figur

Die Stoffe, von denen hier die Rede sein soll, besitzen die „stöchiometrische Grundformel" (Atomverhältnisformel) $MeRX_3$, worin Me und R elektropositive Elemente, X Sauerstoff oder Halogen bedeuten.

Perowskit ist $CaTiO_3$, von den halogenhaltigen Verbindungen sei ihm als bekannteste das Kalium-magnesium-fluorid $KMgF_3$ gegenübergestellt. Andere Vertreter dieser Verbindungsgruppe sind z. B.:

$SrTiO_3$	$NaNbO_3$	$NaMgF_3$
$BaTiO_3$	$KNbO_3$	$KNiF_3$
$CaZrO_3$	$FeMnO_3$	$KZnF_3$
$CaSnO_3$	$LaAlO_3$	$CsCdCl_3$

Eine „empirische Molekularformel" dieser Verbindungen ist nicht bekannt. Dem Perowskit erteilte man nach der klassischen Valenz- und Atomverkettungslehre, indem man die „stöchiometrische Grundformel" als hypothetische Molekularformel zugrunde legte, die Strukturformel eines Calciummetatitanates (I) zu. Kalium-magnesium-fluorid

I $O{=}Ti\langle^{O}_{O}\rangle Ca$ II $[MgF_3]K$ III $[TiO_3]Ca$

läßt sich nach der klassischen Valenzlehre nicht ungezwungen formulieren. Für diese Verbindung wurde später im Sinne der

[1]) III. Mitteilung über Konstitutionsformeln krystallisierter Stoffe. I. Mitt.: Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **200**, 168 (1931); II. Mitt.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 356 (1932). Vgl. auch Angew. Chem. **44**, 635 (1931); **45**, 726 (1932).

Wernerschen Koordinationslehre die komplexe Salzformel II aufgestellt mit einem Trifluoro-anion (Kalium-trifluoro-magnesoat).[1])

Dementsprechend wurde Perowskit gemäß der Konstitutionsformel III als Calcium-trioxo-titaneat betrachtet.[2]) Auch diese moderneren Formulierungen sind rein hypothetischer Natur. Da die Verbindungen als solche nur im festen Zustande bekannt sind, ist die den Konstitutionsformeln II und III zugrunde gelegte Radikalbildung einkerniger Anionen mit 3zähligen Zentralatomen experimentell nicht bewiesen.[3])

Es kommt demnach für die Formulierung der Konstitution dieser Verbindungen nur eine Formel in Betracht, die den Bau der krystallisierten Stoffe symbolisiert. Nach der Krystallstrukturanalyse liegt in den Verbindungen weder eine Radikalbildung im Sinne der Formeln II und III, noch überhaupt eine engere Zuordnung bestimmter Atome zu charakteristischen Gruppen (Anionen) vor. Vielmehr sind die Gitterpunkte von einzelnen Atomen besetzt, die Verbindungen bilden ein „ternäres Atomionengitter“ und sind als „ternäre Oxyde“ oder „ternäre Halide“ zu klassifizieren. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, treten zudem die Zentralatome Mg oder Ti nicht 3zählig, sondern 6zählig auf, da ihnen in erster Sphäre 6 Liganden gleichmäßig koordiniert sind, deren jeder gleichzeitig zu 2 Koordinationszentren gehört.

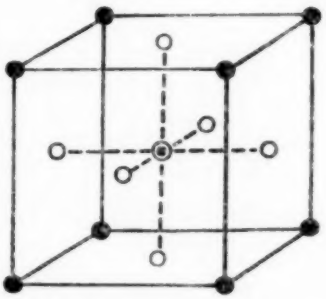


Fig. 1

Nach der von mir vorgeschlagenen Formulierungsweise der Konstitution krystallisierter Stoffe[4]) werden in den „Krystallkonstitutionsformeln“ die Symbole derjenigen Bausteine, die im Krystallgebäude einen Gitterpunkt besetzen, in eckige Klammern

[1]) R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2. Aufl. 1924, 255, 256: $[MgF_3]Na$, $[MgBr_3]K$, $[CdO_3]K$.

[2]) Joh. Jakob, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. 106, 251 (1919).

[3]) $KMgF_3$ ist in wäßriger Lösung praktisch vollkommen in die Einzelionen zerfallen, $CaTiO_3$ ist unlöslich. Vgl. H. Remy, Lehrb. d. anorg. Chem. I, 302.

[4]) Vgl. die Mitteilungen I und II.

eingeschlossen; das Koordinationsverhältnis gleicher Bausteine zu den andersartigen wird so gekennzeichnet, daß die Koordinationszahl eines Bausteines nicht dem Symbol dieses selbst, sondern dem der Liganden als Index beigefügt wird. Diese Symbolisierungsweise wurde gewählt, um eine Einheitlichkeit in der Formulierung der Verbindungen erster und höherer Ordnung sowie der Krystalle als der „Verbindungen höchster Ordnung" zu erreichen und, um die „Krystallkonstitutionsformeln" in einfachste Beziehung zu den ihnen zugrunde liegenden „stöchiometrischen Grundformeln" zu bringen.

Die Konstitution des Perowskits und des Kalium-magnesium-fluorids kann nach diesen Prinzipien durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

$$\left.\begin{matrix}[Ca]^{4.}\\ [Ti]^{2.}\end{matrix}\right\}\underbrace{\quad}\ [O]^{12.}_{6.} \quad \text{oder vereinfacht geschrieben} \quad [Ca]^{4.}\,[Ti]^{2.}\,[O]^{12.\,6.}$$

$$\left.\begin{matrix}[K]^{4.}\\ [Mg]^{2.}\end{matrix}\right\}\underbrace{\quad}\ [F]^{12.}_{6.} \quad \text{oder vereinfacht geschrieben} \quad [K]^{4.}\,[Mg]^{2.}\,[F]^{12.\,6.}$$

Die allgemeine Konstitutionsformel der Verbindungsklasse ist

$$[Me]^{4.}\,[R]^{2.}\,[X]^{12.\,6.}$$

In Worten gesprochen besagt z. B. die Konstitutionsformel des Perowskits folgendes: Die Verbindung baut sich auf aus Calcium-, Titan- und Sauerstoffatomen (oder -ionen), die im Krystallgebäude getrennte Gitterpunkte besetzen. Jedes Calciumatom ist von 12 Sauerstoffatomen, jedes Titanatom von 6 Sauerstoffatomen und jedes Sauerstoffatom von 4 Calcium- und 2 Titanatomen umgeben. In der Verbindung sind also Titan und Sauerstoff 6zählig, Calcium 12zählig. Die Klammer zwischen [Ti] und [O] soll andeuten, daß sich die Koordination von Ti und O bereits dreidimensional durch den ganzen Krystall als Gerüst fortsetzt, in das die Ca-Atome eingelagert sind.

Die „stöchiometrische Grundformel" ergibt sich aus der „Krystallkonstitutionsformel", indem man auf die geringstmögliche Menge Sauerstoff oder Halogen (= 1 Grammatom) bezieht und den erhaltenen Wert auf das einfachste ganzzahlige Atomverhältnis bringt:

$$[Me]^{4.}\,[R]^{2.}\,[X]^{12.\,6.} : Me_{1/3}\,R_{1/3}\,X = MeRX_3\,.$$

Diese Formeln sind empirische Konstitutionsformeln in demselben Sinne wie dies die Konstitutionsformeln von erwiesenermaßen molekularen Gebilden oder von komplexen Radikalen experimentell bekannter Radikalgröße sind. Kann man auf einer bestimmten Unterrichtsstufe von den Grundlagen des Krystallbaues noch keinen Gebrauch machen, so bedient man sich zunächst der dualistischen Formeln $CaO.TiO_2$ oder $KF.MgF_2$, im Sinne von „genetischen Formeln".

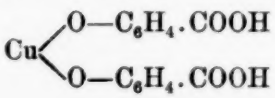
Mitteilung aus dem Laboratorium der anorganischen und analytischen Chemie der Universität in Cluj (Klausenburg), Rumänien

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Metallsalicylate

Von **G. Spacu** und **M. Kuraš**

(Eingegangen am 28. Februar 1934)

Bereits 1855 sind von Piria[1]) Kupfersalicylate von der Formel z. B. $CuC_7H_{10}O_3.K_2C_7H_4O_2.4H_2O$ durch Einwirkung von Salicylsäure auf Kupfertartrat in Gegenwart von KOH dargestellt worden. Die später von Wolff[2]), Ley und Erler[3]) als Salze einer Cuprisalicylsäure von der Formel



erkannt wurde. Genau wie das Kupfer verhält sich auch das Kobalt, Nickel, Palladium, Vanadyl, VO'', und Osmyl, OsO_2'', wie G. Barbieri[4]) gezeigt hat. Die freie Palladosalicylsäure $Pd(O.C_6H_4COOH)_2.2H_2O$ wurde durch Ansäuern der Lösung ihrer Alkalisalze mit Essigsäure als Niederschlag erhalten. Im Gegensatz dazu ist die freie Cuprisalicylsäure nicht beständig, ihre Salze werden durch Essigsäure zersetzt.

Die auffallend grüne Farbe des anionischen Kupferkomplexes kommt dadurch zustande, daß das Metall in undissoziierbarer Form an ein in direkter Verbindung mit einer Phenylgruppe stehendes Sauerstoffatom gebunden ist.

Aus der Lösung von Palladoalkalisalicylaten werden durch Zufügen von Ca-, Ba-, Ag- und anderen Salzen die entsprechenden

---

[1]) Piria, Ann. d. Chem. u. Pharmacie **93**, 262 (1855).

[2]) Wolff, Bull. Chim. de sucr. et dist. **18**, 1025.

[3]) Ley u. Erler, Ztschr. anorg. Chem. **56**, 404 (1908).

[4]) G. Barbieri, Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1102; **1915**, I, 733; **1916**, II, 1011.

Palladosalicylate des Ca, Ba, Ag als krystallinische Niederschläge erhalten. Diese doppelte Umsetzung beweist, daß das Palladium in allen diesen Salzen einen Teil des Anions bildet. Dementsprechend müssen sich auch andere Salicylosalze, nämlich die Cu-, Co- und Ni-Salze, verhalten. Zu diesem Zwecke haben wir die Kaliumsalze der Cu-, Co- und Nickelsalicylsäure durch verschiedene Komplikationen versetzt, um das Kalium dieser zu ersetzen. Zu guten Erfolgen führten nur die Versuche mit Kaliumkupfersalicylat. Es ist uns somit gelungen, folgende Doppelkomplexsalze zu bereiten:

$[Cu\ en_2][Cu\ sal_2]$, feinkrystallinisches Pulver von grauvioletter Farbe,

$[Co(NH_3)_6]\begin{matrix}Cl\\[Cu\ sal]_2\end{matrix} . 5H_2O$, feine glänzende Krystalle von olivgrüner Farbe,

$[Co\ Py_4][Co\ sal_2] . 4H_2O$, feinkrystallinisches gelbes Pulver,

$[Co(NH_3)_5Cl][Cu\ sal_2] . 3H_2O$, rotbraune Mikrokrystalle,

$[Co(NH_3)_5NO_3][Cu\ sal_2] 4H_4O$, schokoladebraune Mikrokrystalle,

$[Co(NH_3)_5NO_2][Cu\ sal_2] . 2H_2O$, zeisiggrünes, mikrokrystallinisches Pulver,

$[Co(NH_3)_5(H_2O)]\begin{matrix}Cl\\[Cu\ sal_2]\end{matrix} 4H_2O$, Mikrokrystallinisches Pulver von tief rotbrauner Farbe,

$[Co(NH_3)_5(SCN)][Cu\ sal_2] . 4H_2O$, braungelbes, feinkrystallinisches Salz.

Indem diese doppelte Umsetzung bei dem Kaliumkupfersalicylat ziemlich leicht verläuft, sind die Verhältnisse beim Co- und Ni-Salicylate viel schwieriger, weil diese Salze fast unlöslich in Wasser sind. Während die Versuche mit Kaliumnickelsalicylat ganz erfolglos waren, ist es uns gelungen, beim Versetzen des Kaliumkobaltsalicylates doch ein Salz zu erhalten, dessen Zusammensetzung, auch wegen seiner blaßgrünen Farbe, folgende zu sein scheint:

$$[Co\ sal_2]Cu . 3H_2O .$$

Versuche, an Kaliumkupfersalicylat sowie an die gleichen Salze der Co- und Nickelsalicylsäure Pyridin zu addieren, waren erfolglos.

In alkoholischer Lösung von Äthylendiamin löst sich das Kaliumkupfersalicylat mit violett-blauer Farbe. Aus dieser Lösung isolierten wir ein violettes, krystallinisches Pulver, das sich aber als vollkommen unrein erwies.

Das Kaliumnickelsalicylat wird durch alkoholische Äthylendiaminlösung vollkommen zersetzt.

Im Gegensatz dazu gibt das Kaliumkobaltsalicylat, mit alkoholischer Äthylendiaminlösung mäßig erwärmt, ein feinkrystallinisches, zinnoberrotes Salz mit zweiwertigem Kobalt:

$$[Co\ en_3][Co\ sal_2\ en].11\,H_2O.$$

Experimenteller Teil

$[Cu\ en_2][Cu\ sal_2]$[1])

Es wurden 1,2 g $[Cu\ en_2](NO_3)_2.2\,H_2O$ in 10 ccm kaltem Wasser gelöst und dazu 1,4 g fein zerriebenes $[Cu\,sal_2]K_2.4\,H_2O$ zugegeben. Nach gutem Durchschütteln scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen saugt man die Mutterlauge ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Äther. Die lufttrockne Substanz bildet ein feinkrystallinisches Pulver von grauvioletter Farbe.

0,1174, 0,1148 g Subst.: 0,0358, 0,0350 g CuO. — 0.01000, 0,01090 g Subst.: 0,96, 1,05 ccm N (19°, 726 mm).

$[Cu\ en_2][Cu\ sal_2]$	Ber. Cu 24,48	N 10,76
M = 519,4	Gef. „ 24,36, 24,36	„ 10,73, 10,74

$[Cu\ sal_2][Co\,(NH_3)_6]Cl.5\,H_2O$

1,8 g Salicylsäure wurden mit 1,1 g KOH in 10 ccm Wasser gelöst, hierzu wurden 0,8 g $CuSO_4$ (krystal.) in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugegeben, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, der durch Zugabe von Kalilauge (1,2 g KOH in 10 ccm Wasser) wieder in Lösung gebracht wird. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 1 g $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in 10 ccm Wasser hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Nach $^1/_2$ Stunde scheidet sich ein feinkrystallinischer, olivengrüner Niederschlag aus. Nach 3 Stunden saugt man ihn ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther. Die lufttrockne Substanz bildet mikroskopische, tafelförmige Krystalle mit glänzenden Flächen.

Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser unter Zersetzung, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1026, 0,1034 g Subst.: 0,0128, 0,0133 g CuO, 0,0830, 0,0836 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1030 g Subst.: 0,0228 g AgCl. — 0,1029 g Subst.:

[1]) en = Äthylendiamin; sal = Salicylsäurerest $C_6H_4{<}^{COO-}_{O-}$.

0,0158 g H_2O. — 0,00650, 0,00900 g Subst.: 0,78, 1,09 ccm N (22, 23°, 725, 726 mm).

$[Co(NH_3)_6]^{Cl}_{[Cu\ sal_2]} . 5H_2O$; M = 662

Ber.	Cu	10,20	Co	9,46	Cl	5,69	N	13,48	H_2O 14,45
Gef.	„	9,96, 10,27	„	9,71, 9,70	„	5,47	„	13,32, 13,43	„ 15,30

$[CoPy_4$ [1])$][Co\ sal_2] . 4H_2O$

1,4 g $Co(NO_3)_2 . 6aq$ wurden in 20 ccm Wasser gelöst und dazu 5 ccm Pyridin zugegeben. Zu dieser Lösung wurden 2,4 g $[Cu\ sal_2]K_2$ zugegeben und gut durchgeschüttelt, bis sich das Salicylat auflöst. In einigen Minuten scheidet sich ein feinkrystallinischer Niederschlag aus, von grünlichgelber Farbe. Das Salz ist nur in konz. H_2SO_4 löslich (u. Zers.).

0,1062, 0,1031 g Subst.: 0,0416, 0,0401 g $CoSO_4$. — 0,0107, 0,01031 g Subst.: 0,69, 0,62 ccm N (20°, 722 mm).

$[CoPy_4][Co\ sal_2]4H_2O$	Ber.	Co 15,15	N	7,20
M = 778	Gef.	„ 14,90, 14,78	„	7,01, 7,19

$[Co\ sal_2]Cu . 3H_2O$

Dieses, anstatt des erwarteten pyridinhaltigen Komplexsalzes, haben wir folgenderweise bekommen:

3,5 g Salicylsäure wurden mit 20 ccm Kalilauge, die 2,3 g KOH enthält, in die Lösung gebracht; hierzu wurde 1,6 g krystallinisches Kobaltacetat in 10 ccm Wasser tropfenweise hinzugegeben, bis ein bleibender rosafarbiger Niederschlag entsteht. Dazu wurden 2,3 g KOH in 10 ccm Wasser zugegeben. Es entsteht eine Lösung von $[Co\ sal_2]K_2$, zu welcher jetzt eine Lösung von 1,6 g $CuSO_4$ in 20 ccm Wasser und 5 ccm Pyridin hinzugefügt wurden. Die Mischung reagiert langsam, wobei die Farbe des ursprünglichen $[Co\ sal_2]K_2$ ins Blaßgrüne übergeht. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und mit pyridinhaltigem Alkohol gewaschen.

Die trockne Substanz ist ein mikrokrystallinisches Pulver von blaßgrüner Farbe mit blitzenden Krystallflächen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Bei 120° verliert das Salz das gesamte Wasser ohne Farbenänderung und ohne Zersetzung.

[1]) Py = Pyridin.

0,1058 g Subst.: 0,0190 g CuO. — 0,1086 g Subst.: 0,0196 g CuO, 0,1180 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1090 g Subst.: 0,0144 g H_2O.

$[Co\ sal_2]Cu.3H_2O$	Ber.	Co 13,14		Cu 14,17		H_2O 12,04	
M = 448,5	Gef.	„ 13,04		„ 14,35,	14,42	„ 12,20	

$[Co\ en_3]\left[Co\ \begin{matrix}en\\sal_2\end{matrix}\right].11H_2O$

In alkoholischer Lösung von Äthylendiamin (3 ccm Äthylendiamin-hydrat in 20 ccm Alkohol) löst man 1 g feingepulvertes $[Co\ sal_2]K_2$. Schon in der Kälte nimmt die Lösung eine violette Farbe mit rotem Stich an; nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich ein feinkrystallinischer, zinnoberroter Niederschlag aus. Man filtriert nach dem Erkalten und wäscht mit Alkohol und Äther.

Das Salz ist löslich in Wasser mit kirschroter Farbe, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

0,1034 g Subst.: 0,0386 g $CoSO_4$. — 0,03160, 0,03010 g Subst.: 0,0363, 0,0346 g CO_2, 0,0208[1]), 0,0199 g H_2O. — 0,0071 g Subst.: 0,85 ccm N (25°, 734 mm).

$[Co\ en_3][Co\ sal_2\ en].11H_2O$; M = 828,2

Ber.	Co 14,24		C 31,87		H 7,50		N 13,52
Gef.	„ 14,20		„ 31,33,	31,35	„ 7,36,	7,39	„ 13,28

$[Co(NH_3)_5Cl]\ [Cu\ sal_2]3H_2O$

1 g $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ wurde in möglichst kleiner Menge kalten Wassers (etwa 150 ccm) gelöst. Die filtrierte rote Lösung versetzt man mit 1,7 g $[Cu\ sal_2]K_2$. Es bildet sich gleich ein bräunlich grüner Niederschlag, der aber nach einigen Sekunden rotbraun wird. Nach gutem Durchschütteln läßt man das Reaktionsgemisch $^1/_4$ Stunde stehen und filtriert dann. Der Niederschlag wurde mit 50prozent., dann mit 96prozent. Alkohol und nachher mit Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz bildet rotbraune, feine mikroskopische Krystalle, unlöslich in Alkohol, Äther; mit Wasser findet Zersetzung statt.

0,1386 g Subst.: 0,0328 g AgCl. — 0,1218 g Subst.: 0,0174 g CuO, 0,1040 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1146 g Subst.: 0,0964 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1102 g Subst.: 0,0096 g H_2O. — 0,00860, 0,00750 g Subst.: 0,99, 0,88 ccm N (18, 20°, 724 mm).

---

[1]) C- und H-Bestimmung nach der Methode von H. ter Meulen.

$[Co(NH_3)_5Cl][Cu\ sal_2]\,3H_2O$; M = 569

Ber.	Cl 6,23	Cu 11,17	Co 10,36		N 12,30		H_2O 9,49	
Gef.	„ 5,85	„ 11,41	„ 10,25,	10,10	„ 12,86,	12,99	„ 8,71	

Bei einem Versuche unter denselben Bedingungen entstand ein gelblichgrünes Salz, das sich nicht veränderte. Obwohl dieses Salz nicht vollkommen rein war, besaß es die Zusammensetzung 1 Co : 2 Cu. Trotz vielen Versuchen unter verschiedenen Bedingungen ist es nie wieder gelungen, dieses grüne Salz zu isolieren. Der Übergang in das rotbraune Salz ist immer schnell verlaufen.

$[Co(NH_3)_5NO_3][Cu\ sal_2]\,4H_2O$

1 g $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$ wurde in 200 ccm kalten Wassers gelöst, zu der roten, filtrierten Lösung 1,8 g $[Cu\ sal_2]K_2$ zugegeben und gut durchgeschüttelt. Der schokoladebraune Niederschlag ist zuerst flockig, wird aber nach kurzer Zeit feinkrystallinisch. Nach 3 Stunden wurde die Mutterlauge abgesaugt, der Niederschlag mit wenig 96prozent. Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Mikroskopische, stark glänzende Tafeln. Schwer löslich in Wasser unter Zersetzung, unlöslich in Alkohol.

0,1330, 0,1221 g Subst.: 0,0184, 0,0166 g CuO. — 0,1120 g Subst.: 0,0870 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1124 g Subst.: 0,0130 g H_2O. — 0,00780, 0,00850 g Subst.: 0,91, 1,02 ccm N (19, 20°, 739, 740 mm).

$[Co(NH_3)_5NO_3][Cu\ sal_2]\,4H_2O$; M = 614

Ber.	Cu 10,35		Co 9,60		H_2O 11,73		N 13,68	
Gef.	„ 11,05,	10,86	„ 9,32		„ 11,56		„ 13,28,	13,60

$[Cu\ sal_2]\,[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl\,.\,4H_2O$

1 g $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ löst man in 200 ccm Wasser und gibt zur filtrierten Lösung 3 g $[Cu\ sal_2]K_2$. Nach gutem Durchschütteln fällt ein dunkelrotbrauner Niederschlag aus, der sich schnell absetzt. Nach 3 Stunden saugt man die Mutterlauge ab und wäscht den Niederschlag mit wenig Alkohol.

Das lufttrockne Salz bildet ein feinkrystallinisches Pulver von tiefrotbrauner Farbe, deutlich löslich in kaltem Wasser unter Zersetzung, unlöslich in Alkohol.

0,1180, 0,1174 g Subst.: 0,0258, 0,0274 g AgCl. — 0,1120 g Subst.: 0,0141 g CuO, 0,0922 g $[CoPy_4(SCN)_2]$, 0,0098 g H_2O. — 0,1184 g Subst.:

0,0154 g CuO. — 0,01070, 0,01040 g Subst.: 1,11, 1,08 ccm N (16, 17°, 728 mm).

$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{Cl}_{[Cu\,sal_2]}\,4H_2O$; M = 605

Ber.	Cl 5,86		Cu 10.51		Co 9,74	H_2O 11,90		N 11,55	
Gef.	„ 5,40,	5,77	„ 10,08,	10,40	„ 9,88	„ 8,55	„	11,77,	11,64

Bei 120° läßt sich das Wasser nicht vollkommen austreiben. Bei 130° fängt das Salz an sich zu zersetzen.

$[Co(NH_3)_5(SCN)][Cu\,sal_2]\,4H_2O$

1,1 g $[Co(NH_3)_5(SCN)]SO_4.2H_2O$ wurde in 200 ccm Wasser gelöst und zu der filtrierten Lösung wurden 1,6 g $[Cu\,sal_2]K_2$ hinzugefügt. Der krystallinische braungelbe Niederschlag wurde nach $^1/_2$ Stunde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz ist braungelb, mikrokrystallinisch, stark glänzend. Unlöslich in Alkohol, Äther, kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser unter Zersetzung.

0,1158 g Subst.: 0,0154 g CuO. — 0,1158 g Subst.: 0,0145 g CuO, 0,0978 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1104 g Subst.: 0,0421 g $BaSO_4$, 0,0070 g H_2O. — 0,00770, 0,00860 g Subst.: 0,92, 1,05 ccm N (15, 20°, 732, 738 mm).

$[Co(NH_3)_5(SCN)][Cu\,sal_2].4H_2O$; M = 610

Ber.	Cu 10,42		Co 9,66		CNS 9,52	H_2O 11,80		N 13,77	
Gef.	„ 10,62,	10,50	„ 10,13		„ 9,48	„ 6,34	„	13,66,	13,80

Das Wasser kann man bei 130° nicht vollkommen austreiben. Bei höherer Temperatur verliert das Salz Ammoniak.

$[Co(NH_3)_5NO_2][Cu\,sal_2]\,2H_2O$

1,3 g $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ wurde in 100 ccm Wasser gelöst und zu der filtrierten Lösung gibt man 2,4 g fein zerriebenes $[Cu\,sal_2]K_2$ zu. Nach gutem Durchschütteln scheidet sich ein zeisiggrüner Niederschlag aus, den man wie üblich auswäscht und trocknet. Feinkrystallinisches, zeisiggrünes Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, löslich unter Zersetzung in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

0,1018, 0,1138 g Subst.: 0,0145, 0,0160 g CuO, 0,0878, 0,0984 g $[CoPy_4(SCN)_2]$. — 0,1059 g Subst.: 0,0063 g H_2O. — 0,00810, 0,00775 g Subst.: 1,08, 1,02 ccm N (12, 16°, 734 mm).

$[Co(NH_3)_5NO_2][Cu\,sal_2]\,2H_2O$ M = 561,6

Ber.	Cu 11,32		Co 10,50			H_2O 6,41		N 14,94	
Gef.	„ 11,38,	11,23	„ 10,12,	10,38		„ 5,94	„	15,42,	15,02

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Zur Konstitution der Isatyde[1])

Von **R. Stollé** und **M. Merkle**

(Eingegangen am 9. März 1934)

Für die Isatyde wird eine chinhydronartige Formel in Betracht gezogen, vor allem auch wegen der leichten Spaltbarkeit in Dioxindole und Isatine. Nun hat E. Bergmann[2]) festgestellt, daß Tetraarylpinakone sich leicht in Ketone und sekundäre Alkohole durch einfaches Kochen in geeigneten, indifferenten Lösungsmitteln disproportionieren. Für die Pinakonformel der Isatyde spricht, daß Methyl-1-dioxindol und Phenyl-1-isatin, andererseits Phenyl-1-dioxindol und Methyl-1-isatin das gleiche Isatyd bilden, ganz einwandfrei aber scheint uns die Tatsache, daß die N-substituierten Dioxindole nur Monoacetylverbindungen liefern. Isatyde geben Diacidylverbindungen, wobei die bei einer chinhydronartigen Bindung sich betätigende Nebenvalenz doch keinen solchen Einfluß auf den Dioxindolrest ausüben kann.

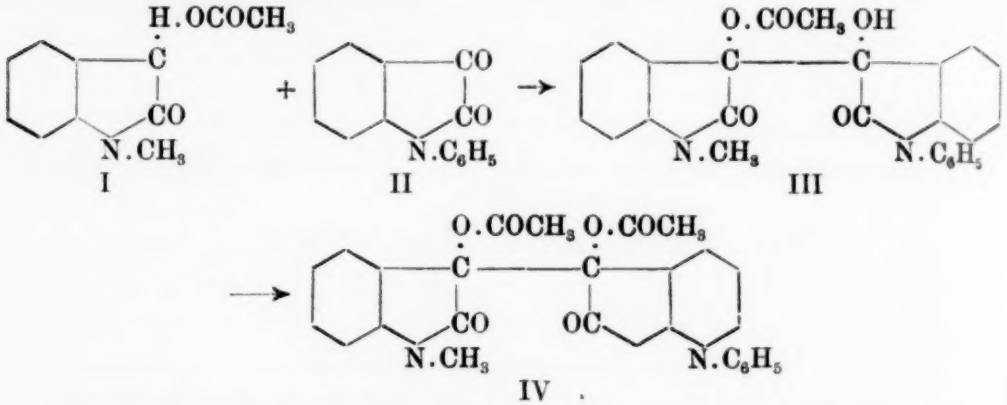
Weiter spricht für die Pinakonformel, daß die nicht acidylierten N-substituierten Isatyde leicht Spaltung erleiden, so schon beim Umkrystallisieren, bzw. beim Kochen in indifferenten Lösungsmitteln, die diacidylierten Verbindungen aber diese Erscheinungen nicht zeigen. Monoacidylisatyde lassen sich durch Zusammenlagerung von Monoacidyldioxindolen mit Isatinen gewinnen und liefern dann bei der weiteren Acidylierung die gleichen Diacidylderivate, die beim unmittel-

---

[1]) Vgl. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, G. Heller „Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin" und G. Heller, dies. Journ. [2] **135**, 222 (1932).

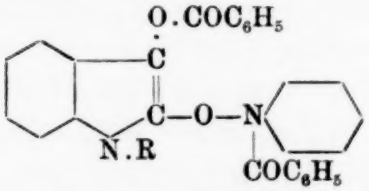
[2]) E. Bergmann, Ann. Chem. **487**, 240 (1931).

baren Behandeln der Isatyde mit Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid entstehen.



Körper IV wird ebenso erhalten, wenn Monoacetyl-3-phenyl-1-dioxindol mit Methyl-1-isatin zusammengelagert und dann das so gewonnene Monoacetylisatyd weiter acetyliert wird.

Eine interessante Beobachtung wurde bei dem Versuch, Phenyl-1-dioxindol in der Kälte in Gegenwart von Pyridin zu benzoylieren, gemacht, wobei ein wohl neuartiger Körper von der Zusammensetzung



V R = CH_3
VI R = C_6H_5

entsteht, der beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Monobenzoylphenyldioxindol liefert.

Versuchsteil

Phenyl-1-dioxindol

wurde von A. Auerhahn[1]) durch Reduktion von Phenyl-1-isatin mit Natriumhyposulfit, oder andererseits von W. Becker[2]) durch Reduktion von Diphenyl-1,1′-isatyd mit Zinkstaub und schwefliger Säure erhalten. Bessere Ausbeuten wurden erzielt durch Behandeln einer kochenden Lösung von Phenyl-1-isatin in Alkohol mit Zinkstaub bei Zusatz von wäßriger schwefliger

[1]) Inaug. Diss., Heidelberg 1921. Das gleichzeitig entstehende Diphenyl-1,1′-isatyd blieb beim Behandeln mit Äther ungelöst.

[2]) Inaug. Diss., Heidelberg 1924.

Säure, bei kräftigem Rühren. Aus Wasser oder Alkohol farblose derbe Kryställchen vom Schmp. 132°.

0,2394 g Subst.: 0,6838 g CO_2, 0,1098 g H_2O. — 0,1024 g Subst.: 5,8 ccm N (28°, 756 mm). — 7,8 mg Subst. in 187,8 mg Campher $\Delta = 8°$.

$C_{14}H_{11}O_2N$	Ber. C 74,70	H 4,88	N 6,22	Mol.-Gew. 225
	Gef. „ 74,83	„ 4,93	„ 6,15	„ 207

Schwer in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Aceton löslich. Alkoholisch ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte reduziert, konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf 100° violett mit blauer Fluorescenz gefärbt. Beim Schütteln in der Frankeschen Bürette nach Füllen derselben mit Sauerstoff wird nach Zusatz von Natronlauge unter Übergang in phenyl-1-isatinsaures Natrium die für ein halbes Molekül Sauerstoff berechnete Menge Sauerstoff absorbiert.

Mono-acetyl-3-diphenyl-1,1′-isatyd

wurde durch Zusammenlagerung gleichmolekularer Mengen von Acetyl-3-phenyl-1-dioxindol[1]) und Phenyl-1-isatin in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen Piperidin erhalten, wobei Entfärbung der Lösung eintrat. Die Ausscheidung wurde mit Benzol gedeckt und aus diesem umkrystallisiert. Gelbstichiges Krystallpulver, das unscharf bei etwa 180° (abhängig von der Art des Erhitzens) unter vorhergehendem Schrumpfen zu einer rotgelben Flüssigkeit schmilzt.

9,145 mg Subst.: 0,474 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{30}H_{22}O_5N_2$ Ber. N 5,71 Gef. N 5,96

Nicht in Wasser, wenig in Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Benzol löslich; in letzterem Falle tritt stets Färbung ein.

Diphenyl-1,1′-isatyd

wurde durch Reduktion von Phenyl-1-isatin in kochender wäßriger Aufschlämmung mit Natriumhyposulfit[2]) und durch Be-

[1]) Nach W. Becker, Inaug. Diss., aus Phenyl-1-dioxindol und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten. Krystallpulver vom Schmp. 106°.

0,1964 g Subst.: 9,3 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,23 Gef. N 5,27

[2]) A. Auerhahn, a. a. O.; W. Becker, a. a. O.

handeln des sich ölig ausscheidenden Reduktionsprodukts, nach dem Abpressen, mit Äther als unlöslicher Anteil gewonnen. Gelbstichige Kryställchen vom Schmp. 195°.

0,1180 g Subst.: 6,6 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{28}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 6,25 Gef. N 6,50

Nicht in Wasser, schwer in Äther und in kaltem, leicht in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Die Molekulargewichtsbestimmungen, sowohl durch Siedepunktserhöhung in Benzol, als nach der Methode von Rast ergaben zu niedrige Werte, wohl infolge von Disproportionierung.

Diphenyl-1,1′-isatyd wurde andererseits auch durch Zusammenlagerung gleichmolekularer Mengen von Phenyl-1-dioxindol und Phenyl-1-isatin in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure oder mit Piperidin erhalten.

Diacetyl-3,3′-diphenyl-1,1′-isatyd

Die Lösung von 5 g Diphenyl-1,1′-isatyd in 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde etwa 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann im Vakuum eingedunstet. Der mit Äther nachgewaschene Rückstand wurde aus Xylol oder Alkohol umkrystallisiert. Nädelchen vom Schmp. 221°[1]).

4,340 mg Subst.: 11,525 mg CO_2, 1,870 mg H_2O. — 7,955 mg Subst.: 0,355 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{32}H_{24}O_6N_2$	Ber. C 72,18	H 4,53	N 5,26
	Gef. „ 72,42	„ 4,82	„ 5,09

Nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Xylol löslich.

Das gleiche Produkt wurde durch Acetylierung von Monoacetyl-3-diphenyl-1-1′-isatyd mit Essigsäureanhydrid in der Hitze erhalten.

Phenyl-1-benzoyl-3-dioxindol

Die bei der Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf Phenyl-1-dioxindol in Pyridinlösung gebildete Ausscheidung stellte, abgesaugt, mit Äther gewaschen, dann mit Soda verrieben und wieder mit Wasser und Äther gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 184° dar (VI).

[1]) A. Auerhahn, a. a. O. u. Dies. Journ. **105**, 147 (1922).

3,925, 4,525 mg Subst.: 11,130, 12,795 mg CO_2, 1,700, 1,905 mg H_2O. — 8,305 mg Subst.: 0,393 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{33}H_{28}O_4N_2$	Ber. C 77,32	H 4,72	N 5,47
	Gef. „ 77,34, 77,12	„ 4,84, 4,71	„ 5,43

Kaum in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich.

Durch Erhitzen mit 2 n-Salzsäure am Rückflußkühler wurde Phenyl-1-benzoyl-3-dioxindol gewonnen, indem die ölige, beim Erkalten erstarrende Ausscheidung durch Verreiben mit Soda von Benzoesäure befreit wurde. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 137°.

4,480 mg Subst.: 12,580 mg CO_2, 1,770 mg H_2O. — 8,585 mg Subst.: 0,343 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N$	Ber. C 76,57	H 4,59	N 4,26
	Gef. „ 76,53	„ 4,42	„ 4,54

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Benzol löslich.

Monobenzoyl-3-diphenyl-1,1′-isatyd

wurde durch Zusammenlagerung gleichmolekularer Mengen von Benzoyl-3-phenyl-1-dioxindol und Phenyl-1-isatin in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen Piperidin gewonnen. Die Ausscheidung stellte, aus Benzol umkrystallisiert, ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 172° dar.

8,990 mg Subst.: 0,410 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{35}H_{24}O_5N_2$	Ber. N 5,07	Gef. N 5,29

Ziemlich in Äther, mäßig in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Benzol löslich. In der Hitze tritt Färbung, offenbar infolge von Spaltung, ein.

Dibenzoyl-3,3′-diphenyl-1,1′-isatyd

Eine unter Kühlung tropfenweise mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzte Lösung von etwa 5 g Mono-benzoyl-3-diphenyl-1,1′-isatyd in etwa 30 ccm Pyridin wurde nach mehrtägigem Stehen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure geschüttelt, die feste Abscheidung wurde nach Behandeln mit Sodalösung, Wasser und Äther aus Eisessig umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 254°.

7,440 mg Subst.: 0,284 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{42}H_{28}O_6N_2$ Ber. N 4,27 Gef. N 4,39

Wenig in Äther und in kaltem, leichter in heißem Alkohol, wenig in kaltem, leichter in heißem Benzol und Eisessig löslich.

Die gleiche Verbindung wurde durch Behandeln von Diphenyl-1,1′-isatyd in Pyridin mit Benzoylchlorid gewonnen.

Acetyl-3-methyl-1-dioxindol (I)

wurde durch mehrstündiges Kochen von Methyl-1-dioxindol[1] mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Kohlensäureatmosphäre dargestellt. Die bei längerem Stehen der im Vakuum eingeengten Lösung erhaltene Ausscheidung stellte, aus Aceton umkrystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 141° dar. Aus Alkohol Prismen, aus heißem Wasser Täfelchen.

9,150 mg Subst.: 0,566 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$ Ber. N 6,83 Gef. N 7,10

Mäßig in Äther löslich.

Dimethyl-1,1′-isatyd

wurde aus gleichmolekularen Mengen Methyl-1-isatin und Methyl-1-dioxindol in Alkohol unter Zusatz alkoholischer Salzsäure oder mit Piperidin erhalten, durch Waschen mit absolutem Alkohol unter Ausschluß von Sauerstoff in der Kälte wurde ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 174° erhalten. Krystallisation war wegen Spaltung nicht angängig.

4,05 mg Subst.: 9,890 mg CO_2, 1,820 mg H_2O. — 6,535 mg Subst.: 0,476 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2$	Ber. C 66,64	H 4,97	N 8,64
	Gef. „ 66,60	„ 5,03	„ 8,42

Mit alkoholischer Silbernitratlösung tritt auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak sofort Reduktion ein.

Mono-acetyl-3-Dimethyl-1,1′-isatyd

wurde durch Zusammenlagerung gleichmolekularer Mengen von Acetyl-3-methyl-1-dioxindol und Methyl-1-isatin in Alkohol mit

[1] Vgl A. 248, 121 (1888), auch hier erwies sich die Darstellung durch Reduktion des Isatins mit Zinkstaub und schwefliger Säure in siedendem Alkohol als vorteilhaft.

Piperidin gewonnen. Die nach kurzer Zeit unter Entfärbung gebildete Ausscheidung wurde aus Benzol umkrystallisiert. Farbloses Krystallpulver, das bei etwa 160° unter Rotgelbfärbung schmilzt.

8,585 mg Subst.: 0,544 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{20}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 7,65 Gef. N 7,33

Kaum in Äther, leicht in heißem, weniger in kaltem Alkohol und Benzol löslich.

Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid wurde das schon durch reduzierende Acetylierung[1]) dargestellte Diacetyl-3,3′-dimethyl-1,1′-isatyd erhalten; dieses andererseits auch durch Erhitzen von Dimethyl-1,1′-isatyd mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Beide Körper, wie auch eine Gemischprobe zeigten den Schmp. 220°.

4,720 mg Subst.: 11,180 mg CO_2, 2,190 mg H_2O. — 8,380 mg Subst.: 0,503 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{22}H_{20}O_6N_2$	Ber. C 64,70	H 4,94	N 6,86
	Gef. „ 64,60	„ 5,19	„ 6,88

Benzoyl-3-methyl-1-dioxindol

Die bei der Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf Methyl-1-dioxindol in Pyridinlösung gebildete Ausscheidung stellte, abgesaugt, mit Wasser, Äther und Sodalösung behandelt, aus Toluol umkrystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 174° dar (V), das sich am Licht rot färbt.

3,690 mg Subst.: 10,120 mg CO_2, 1,585 mg H_2O. — 7,870 mg Subst.: 0,427 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{28}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 74,65	H 4,92	N 6,22
	Gef. „ 74,80	„ 4,80	„ 6,24

Wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, mäßig in Äther, wenig in kaltem, leichter in heißem Alkohol löslich.

Aus dem Filtrat wurden durch Schütteln mit Sodalösung und Behandeln mit Äther, durch Krystallisation des ungelösten Anteils aus Alkohol farblose Nadeln von Benzoyl-3-methyl-1-dioxindol vom Schmp. 115° gewonnen.

8,835 mg Subst.: 0,425 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,54

[1]) Kohn u. Ostersetzer, Monatsh. Chem. 34, 791 (1913).

Kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser, wenig in Äther und kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich.

Der gleiche Körper wurde durch 3 stündiges Kochen der Pyridiniumverbindung mit verdünnter Salzsäure erhalten.

Phenyl-1-methyl-1′-isatyd

wurde einmal durch Zusammenlagerung gleicher Moleküle von Phenyl-1-dioxindol und Methyl-1-isatin und dann von Methyl-1-dioxindol und Phenyl-1-isatin in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen Piperidin gewonnen, wobei jeweils in kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung und Abscheidung eines gelbstichigen Niederschlages eintrat. Dieser stellte, aus Benzol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei 134° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmolz.

9,250 mg Subst.: 0,572 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{23}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,12

Mäßig in Äther und Alkohol, leicht in heißem Benzol löslich. Die Lösungen färben sich beim Erwärmen, wohl unter Spaltung in Dioxindol und Isatin.

Diacetyl-3,3′-phenyl-1-methyl-1′-isatyd (IV)

wurde durch Kochen von Phenyl-1-methyl-1′-isatyd mit Essigsäureanhydrid in Kohlensäureatmosphäre gewonnen und stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, Blättchen vom Schmp. 241° dar.

4,515 mg Subst.: 11,360 mg CO_2, 1,805 mg H_2O. — 8,140 mg Subst. 0,409 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{27}H_{22}O_6N_2$	Ber. C 68,92	H 4,72	N 5,96
	Gef. „ 68,62	„ 4,47	„ 5,89

Kaum in Äther, mäßig in kaltem, leichter in heißem Alkohol löslich.

Monoacetyl-3-methyl-1-phenyl-1′-isatyd (III)

wurde durch Zusammenlagerung gleicher Moleküle von Acetyl-3-methyl-1-dioxindol (I) und Phenyl-1-isatin (II) in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin gewonnen. Die nach längerem Stehen gebildete Ausscheidung stellte, mit Alkohol gedeckt und aus Benzol umkrystallisiert, ein farbloses Krystallpulver dar, das unscharf bei etwa 187° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) unter Rotfärbung schmilzt.

4,205 mg Subst.: 10,820 mg CO_2, 1,710 mg H_2O. — 7,945 mg Subst.: 0,465 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{25}H_{20}O_5N_2$	Ber. C 70,08	H 4,71	N 6,54
	Gef. „ 70,17	„ 4,55	„ 6,65

Schwer in Äther, kaum in kaltem, leichter in heißem Alkohol, leicht in Benzol, Aceton löslich. Die durch vollständige Acetylierung gewonnene Diacetylverbindung stimmt mit der vorhergehend beschriebenen vom Schmp. 241° überein.

Monoacetyl-3-phenyl-1-methyl-1′-isatyd

wurde durch Schütteln äquimolekularer Mengen von Acetyl-3-phenyl-1-dioxindol und Methyl-1-isatin in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen Piperidin gewonnen. Aus Alkohol Täfelchen, die bei etwa 153° unter vorhergehendem Sintern und Färbung schmelzen.

3,900 mg Subst.: 10,040 mg CO_2, 1,535 mg H_2O. — 8,160 mg Subst.: 0,456 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{25}H_{20}O_5N_2$	Ber. C 70,08	H 4,71	N 6,54
	Gef. „ 70,21	„ 4,40	„ 6,58

Mäßig in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol löslich.

Auch hier wird bei vollständiger Acetylierung die Diacetylverbindung vom Schmp. 241° erhalten. Auffallend ist, daß der Schmelzpunkt einer Gemischprobe von Monoacetyl-3-phenyl-1-methyl-1′-isatyd und Monoacetyl-3-methyl-1-phenyl-1′-isatyd nicht sinkt. Ob Isomorphie oder Wanderung der Acetylgruppe vorliegt, muß noch geklärt werden.

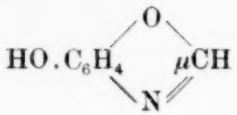
Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen

Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazolderivaten

Von **F. Henrich** und **F. Braun**

(Eingegangen am 9. März 1934)

Schon vor einer Reihe von Jahren entdeckte F. Henrich bei Untersuchungen über das Toluoxazol einen Zusammenhang zwischen sichtbarer Fluorescenz und chemischer Konstitution. Dieser Zusammenhang hat sich in der Folge bei mehreren anderen Oxazolderivaten so bestätigt, daß man die Erscheinung für Konstitutionsbestimmungen bei Benzoxazolderivaten benutzen konnte. Daraufhin formulierte F. Henrich in einer Abhandlung mit W. Herold[1]) die Gesetzmäßigkeit folgendermaßen: Bei Derivaten des Oxybenzoxazols

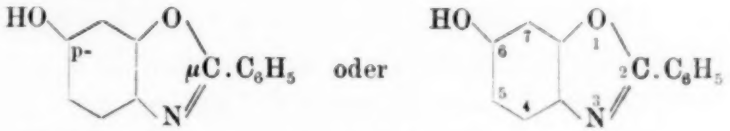


tritt in alkalischer Lösung eine dem Auge deutlich sichtbare Fluorescenz auf, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind: 1. muß sich die Hydroxylgruppe im Kern in p-Stellung zum Stickstoffatom befinden, 2. muß das am μ-Kohlenstoffatom[2]) befindliche Wasserstoffatom direkt durch eine Arylgruppe substituiert sein. Denn wenn dies Wasserstoffatom durch einen aliphatischen Rest und $-CH_2.C_6H_5$ ersetzt ist, bleibt die Fluorescenz aus. Diese Gesetzmäßigkeit gilt auch für Körper, in denen der Ringsauerstoff durch S u. a. ersetzt ist.

[1]) Ber. **60**, 2053 (1927).

[2]) Nach einer anderen Nomenklatur (vgl. S. 339) ist diese Stellung mit 2 bezeichnet.

Als zahlreiche substituierte Oxy-oxazole genannter Konstitution untersucht waren, hatte man öfters den Eindruck, daß die Fluorescenz durch Methylgruppen in gewissen Stellungen verstärkt werde, doch fehlten bisher quantitative Versuche hierüber. Im folgenden habe ich mit Herrn F. Braun diese Lücke ausgefüllt und ausgehend von Aminoresorcin Benzoxazolderivate dargestellt, in denen Wasserstoffatome des μ-Phenyl-p-Oxybenzoxazols:



durch Methylgruppen ersetzt sind.

Um die verschiedenen z. T. schon bekannten Oxy-Benzoxazole in den reinsten Zustand überzuführen, wurde meist salzsaures Aminoresorcin nicht direkt mit den Säurechloriden destilliert, sondern erst die Triacylderivate des Aminoresorcins dargestellt, diese destilliert und die Destillationsprodukte nach der Reindarstellung verseift und das Verseifungsprodukt mehrmals umkrystallisiert. Dann wurden von jedem Methylsubstituierten Oxy-benzoxazol je 0,05 g auf der analytischen Wage genau abgewogen, in 4 ccm n-Natronlauge gelöst, auf 25 ccm verdünnt, mehrmals filtriert und diese Lösungen untereinander und mit einer analogen des 6-Oxy-2-Phenyl-benzoxazols verglichen. Es ergab sich dabei folgendes:

1. Die Oxyoxazole, deren in μ-(2)-Stellung befindliches Wasserstoffatom durch einen o-, m- oder p-Tolylrest ersetzt wurden, hatten fast die gleich starke bläuliche Fluorescenz, wie das unsubstituierte μ-Phenyl-p-oxybenzoxazol. Das μ-m-Tolylderivat schien etwas schwächer, aber in der gleichen Farbe zu fluorescieren.

2. Die Oxy-benzoxazole, deren Kernwasserstoffatome 4, 5 und 7 durch CH_3 ersetzt waren, fluorescierten grün[1]) und verschieden stark. Von den Monomethylderivaten fluorescierte am stärksten das 5-Methyl-6-Oxy-2-Phenylbenzoxazol, am schwächsten das mit der Methylgruppe in 4. Das 7-Methyl-

[1]) Beim 4-Methylderivat hatte die grüne Fluorescenz einen Stich ins Blaue.

6-Oxy-2-Phenylbenzoxazol stand in bezug auf die Stärke der Fluorescenz in der Mitte zwischen beiden. — Das (4, 7)-Dimethyl-6-Oxy-2-Phenylbenzoxazol übertraf aber auch das am stärksten fluorescierende 5-Monomethylderivat an Intensität der Fluorescenzen.

Versuche

Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf Aminoresorcin. 4 g fein gepulvertes bei 100° von Krystallwasser befreites salzsaures Aminoresorcin wurden mit 20 g o-Toluylsäurechlorid 3 Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Es trat bald Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, die nach einiger Zeit aufhörte. Über Nacht hatte sich dann die Reaktionsmasse mit Krystallen erfüllt, die abgesaugt und dann mit Sodalösung behandelt wurden. Als die Masse nicht mehr nach Chlorid roch und krümmelig geworden war, wurde sie abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Weiße sternförmig gruppierte Nädelchen, Schmp. 125,5°. Die Analyse stimmte auf das Tri-o-toluylsäurederivat.

0,1632 g Subst.: 4,0 ccm N_2 (13,5°, 759,5 mm).

$C_{30}H_{25}O_5N_2$ Ber. N 2,96 Gef. N 2,92

Das Tri-o-toluyl-aminoresorcin ist in Benzol, Chloroform und Essigester sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Außer aus Ligroin (Sdp. = 130—140°) erhält man es aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Bei der trocknen Destillation im Kölbchen mit niedrigem Ansatzrohr, ging anfangs o-Toluylsäure, dann bei 320—360° ein Orthokondensationsprodukt über, das aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 102° herauskam. Eine Stickstoffbestimmung von Herrn Dr. Meister stimmte auf den erwarteten Körper:

4,962 mg Subst.: 0,187 ccm N_2 (21°, 731 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,21

Das 6-o-Toluyl-μ-(2)-o-Tolyl-benzoxazol krystallisiert auch aus Ligroin in schönen glänzenden Krystallen, in Chloroform, Benzol und Aceton ist es schon bei Zimmertemperatur leicht löslich.

Die Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf salzsaures Aminoresorcin begann bei 110° beim Erhitzen im Ölbad und vollendete sich innerhalb 4 Stunden, wobei die Temperatur 140° betrug. Über Nacht hatte sich beim Erkalten auf Zimmertemperatur ein dicker Brei gebildet, der scharf abgesaugt wurde. Nach der Behandlung mit Sodalösung und Wasser ließ sich die getrocknete Masse aus Ligroin krystallisieren. Verfilzte Nadeln vom Schmp. 128—129°.

0,2688 g Subst.: 6,8 ccm N_2 (15°, 757 mm).

Ber. N 2,96 Gef. N 2,99

Das Triphenylacetyl-aminoresorcin ist in Chloroform und Essigester sehr leicht löslich, krystallisiert aber aus Methyl- und Äthylalkohol, ebenso aus Chlorbenzol in weißen Nadeln oder Prismen. Bei der trocknen Destillation erhält man über 350° ein Produkt, das sich aus Ligroin umkrystallisieren läßt (Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisieren 154°), bei der Behandlung mit Natronlauge löst, aber keine fluorescierende Lösung gibt. Das verseifte Orthokondensationsprodukt wurde schon früher rein dargestellt und beschrieben.

Einwirkung von p-Toluylsäurechlorid auf Aminokresorcin

$$C_6H_2(\underset{1}{CH_3})(\underset{2}{OH})(\underset{4}{OH})(\underset{5}{NH_2}).$$ [1])

2,5 g salzsaures Aminokresorcin wurden mit 15 g p-Toluylsäurechlorid im Ölbad bis auf 180° erhitzt, wobei sich oberhalb 100° Chlorwasserstoff entwickelte und die Masse dann beim Erkalten erstarrte. Die Ausscheidung wurde dann abgesaugt, in der üblichen Weise mit Sodalösung und Wasser behandelt und getrocknet. Aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert, schmolz der reine Körper bei 178°. Die Analyse stimmte auf das Tritoluylsäurederivat des Aminokresorcins.

0,0719 g Subst.: 1,8 ccm N_2 (16°, 752 mm).

$C_{31}H_{27}O_5N$ Ber. N 2,8 Gef. N 2,9

Das Tri-p-Toluyl-Aminokresorcin bildet weiße Krystalle, die außer aus Ligroin sich auch aus Alkohol ausscheiden. Chloroform und Aceton lösen den Körper sehr leicht, Petroläther aber sehr schwer.

[1]) Von Herrn Dr. Vogel ausgeführt.

Als der Körper der trocknen Destillation unterworfen wurde, ging nach einem Vorlauf von p-Toluylsäure ein Orthokondensationsprodukt über, das sich nach der üblichen Vorbehandlung mit Sodalösung und Wasser in trocknem Zustand aus Benzol und Ligroin krystallisieren ließ. Es begann oberhalb 240° zu sintern und sich dunkel zu färben. Ein Schmelzen war bis 284° zu beobachten. In wäßrigem Alkali war der Körper unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali war Verseifung eingetreten, denn auf Zusatz von Wasser löste sich alles auf und die Lösung fluorescierte ziemlich stark.

Zur Kenntnis der Photopyridinreaktion

I.

Herr Freytag hat auf S. 57 dieser Zeitschrift in seiner V. Mitteilung über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Pyridin angegeben, er habe unabhängig von uns erkannt, daß das Photopyridin Aldehydnatur besitze und daß es sich um Glutaconaldehyd handeln könne.

Hierzu möchte ich bemerken, daß anläßlich der Überprüfung der Freytagschen Photopyridinreaktion als Nachweisreaktion für primäre aromatische Amine für die zweite Auflage meines Buches „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" von Herrn V. Anger die in obiger Mitteilung publizierten Versuche angestellt worden sind, die auch tatsächlich zur Aufklärung der Natur des Photopyridins und zur Herstellung eines brauchbaren Reagens geführt haben. In das Manuskript unserer bereits im Mai 1933 abgeschlossenen Arbeit habe ich Herrn Freytag gelegentlich seines Besuches im Juli 1933 Einblick gewährt. Zum damaligen Zeitpunkt war Herrn Freytag lediglich bekannt, daß es sich beim Photopyridin nicht um ein Peroxyd handelt. Ich halte im übrigen, da der Mechanismus der betreffenden Tüpfelreaktion nunmehr geklärt ist, auch weiterhin an meiner seinerzeit Herrn Freytag gegebenen Erklärung fest, an einer weiteren Verfolgung einschlägiger Versuche uninteressiert zu sein.

Wien, II. Chem. Univ.-Inst., den 11. Januar 1934.

Fritz Feigl.

II.

Herr Feigl hat die Fußnote 1 auf S. 57 meiner letzten Arbeit [dies. Journ. [2] **139**, 45 (1933)] offenbar mißverstanden und glaubt anscheinend, ich hätte mich durch die Ergebnisse seiner Arbeit beeinflussen lassen, wie aus seinem Satze „Zum damaligen Zeitpunkt . . . handelt" hervorgeht. Ich erlaube mir daher letztmalig folgendes festzustellen:

Unabhängig von Herrn Feigl bin ich auf die große Ähnlichkeit der „Photopyridinfarbstoffe" mit den Pyridinfarbstoffen anläßlich meiner Arbeit „Uviol-Bemusterung mit Pyridin: Die Photopyridinfarbstoffe" [1]) gekommen. Daher war es nur natürlich, daß ich nach Feststellung der Sauerstoffnotwendigkeit zur Photopyridin-Bildung, die von mir lange vor Kenntnis der Arbeit des Herrn Feigl nachgewiesen wurde, ent-

[1]) Monatsschr. f. Textil-Ind. **48**, 107 u. 130 (1933).

weder auf eine Peroxydnatur oder auf ein anderes, sauerstoffhaltiges Produkt des Pyridins, als welches für mich nach der oben zitierten Arbeit eben nur der Glutacondialdehyd in Frage kam, schließen mußte. Der erste Schluß wurde von mir experimentell vor meinem Herrn Feigl abgestatteten Besuch widerlegt. Der zweite Schluß mußte jedoch noch aufrecht bleiben und experimentell verfolgt werden. Dies wäre in dieser Richtung auch geschehen, wenn ich von Herrn Feigls Untersuchungen nichts gewußt hätte.

Im übrigen habe ich dem aufmerksamen Leser in meiner zitierten Abhandlung deutlich gesagt, daß meine diesbezüglichen Experimente nach Kenntnisnahme der Arbeit des Herrn Feigl angestellt wurden, so daß meine Ergebnisse eine Bestätigung jener des Herrn Feigl sind, als welche ich sie stets aufgefaßt habe.

Weitere Untersuchungen über die Glutacondialdehyd-Natur des „Photopyridins" veröffentliche ich später.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule, Inst. f. Botanik usw.
den 15. Januar 1934.

Hans Freytag.